ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 45 FÉVRIER 4950.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

M. le Président souhaite la bienvenue à M. Jean Lugeon, Directeur du Service Météorologique Suisse, qui assiste à la Séance.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur Denis Brocq-Rousseu, Correspondant pour la Section d'Économie rurale, par M. Emmanuel Leclainche.

Né le 17 octobre 1869, Denis Brocq-Rousseu, après de solides études secondaires, entre en 1887 à l'École Nationale Vétérinaire d'Alfort dont il est diplômé en 1891. Après un stage à l'École de Cavalerie de Saumur, il en sort comme vétérinaire militaire.

Dès lors, il va mettre à profit son séjour dans différentes villes de garnison pour accroître, en dehors de ses occupations strictement professionnelles, ses connaissances scientifiques.

C'est ainsi que, nommé à Paris en 1900, il étudie en Sorbonne les Sciences naturelles. Puis dans un premier travail original, il fait connaître ses recherches sur les altérations des avoines et des fourrages moisis, et il envisage une méthode de traitement de ces altérations. Le développement de cette question fit l'objet d'une thèse de Doctorat ès sciences naturelles qu'il soutint en 1907.

Envoyé en garnison à Nancy en 1906, il fréquenta tout de suite et jusqu'en 1913, le laboratoire du Professeur de Botanique, M. Gain. En collaboration avec ce dernier, il fit des travaux de physiologie et de pathologie végétales et avec lui il publia un Traité des Foins et un livre sur les Ennemis de l'Avoine, deux ouvrages précieux pour les vétérinaires et pour les agronomes. Dans ce même laboratoire il guide les travaux des élèves qui préparaient des thèses, étudiant en particulier avec Stoikowitch les altérations des pruneaux de Serbie, avec Apsit, les propriétés du gluten. En outre, il participa grandement à la création de collections de Pathologie végétale.

Brocq-Rousseu revient à Paris en 1913 à l'École de Guerre. En 1914, il est affecté au Quartier Général de la 5^e Armée et en 1917 à l'Armée

Américaine, d'abord à l'École de Fontainebleau puis à celle de Saumur, et enfin il est nommé chef de la Mission Vétérinaire de liaison Franco-Américaine. En cette qualité il eut à faire appliquer les principes d'hygiène, les techniques de diagnostic de maladies microbiennes chez le Cheval, par exemple la malléination destinée à déceler la morve.

Quittant ces dernières fonctions en 1918, il est affecté à un Centre de Recherches fonctionnant à Alfort. Il y travaille en liaison avec l'Institut Pasteur, étudiant notamment, en collaboration avec M. Gabriel Bertrand, l'utilisation de la chloropicrine aux œuvres de paix. La destruction du rat et de sa puce, des punaises, du charançon, le traitement de la gale par la chloropicrine firent l'objet de nombreux essais et purent bientôt entrer dans la pratique.

Un laboratoire de recherches vétérinaires de l'Armée ayant été créé à Paris, en 1919, Brocq-Rousseu en prend la direction qu'il gardera jusqu'en 1927. Durant cette période il entreprit avec ses collaborateurs Urbain, Forgeot et Barotte une longue série de travaux sur le streptocoque de la gourme du Cheval, sur les germes paratyphiques, sur les teignes, etc. Avec Matruchot, il découvrit la forme conidienne du germe de la lymphangite épizootique.

D'un autre côté, avec M. Louis Lapicque, il montra que l'on pouvait faire entrer les Algues marines dans la nourriture des chevaux de l'Armée. A l'aide d'une méthode expérimentale permettant de maintenir des animaux en équilibre de poids avec un travail et une nourriture donnés, il fut prouvé que l'avoine peut être remplacée en totalité par des Laminaires riches en sucre.

Il détermina aussi les équivalents vis-à-vis de l'avoine, de nombreux aliments mélassés ou non.

En 1927, Brocq-Rousseu demanda sa retraite qu'il prit avec le grade de vétérinaire-général.

Cependant il ne cessa point, bien au contraire, de fréquenter les laboratoires et les bibliothèques et il se mit à écrire d'importants ouvrages : un Traité du sérum normal (avec Gaston Roussel) en trois volumes, le premier consacré aux propriétés physico-chimiques, le deuxième aux propriétés physiologiques, le troisième aux propriétés diastasiques du sérum. Ce dernier volume a paru tout récemment. Avec René Fabre il a publié un livre sur les toxines végétales. Dans celui-ci qui a vu le jour il y a deux ans, sont étudiés les poisons des végétaux avec le détail que comporte leur rôle dans les empoisonnements de l'Homme et des animaux; sont examinés également les pollens avec tout le développement que mérite leur action dans cet état pathologique connu chez l'Homme sous le nom de rhume des foins. Les champignons supérieurs toxiques font l'objet d'un chapitre spécial ainsi que les toxines des champignons inférieurs.

Chacun de ces ouvrages, riche de documentation, représente une somme de travail considérable. Denis Brocq-Rousseu fut ainsi jusqu'à sa fin survenue

brusquement à Paris le 22 janvier dernier, un savant laborieux ne ménageant point sa santé qui, dans un corps d'apparence encore robuste, était altérée depuis quelque temps déjà.

Notre Compagnie l'avait élu correspondant le 21 juillet 1947 pour la section d'Économie rurale. Ce fut pour lui la grande et ultime récompense d'une vie entièrement consacrée aux sciences biologiques et à leurs applications, principalement à la médecine vétérinaire.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Sur les chiffres décimaux de $\sqrt{2}$ et divers problèmes de probabilités en chaîne. Note de M. ÉMILE BOREL.

La publication, par M. René Coustal (1), des 1033 premiers chiffres décimaux de $\sqrt{2}$, m'a permis de commencer l'étude d'un problème que je m'étais posé depuis longtemps. Il paraît probable, pour $\sqrt{2}$, comme pour π , et comme pour tous les nombres irrationnels définis par des équations algébriques ou différentielles à coefficients entiers, que la fréquence des 10 chiffres décimaux est la même, c'est-à-dire égale à 1/10 pour chacun d'eux; mais cela n'entraîne pas nécessairement que la suite indéfinie des ces chiffres décimaux a toutes les propriétés d'une suite de chiffres choisis au hasard. La suite des chiffres de $\sqrt{2}$ obéit, en effet, nécessairement à une loi, puisqu'elle est déterminée; mais nous ignorons cette loi; il est permis de se poser des questions à ce sujet et de se demander si, à la suite d'un phénomène fréquent dans les probabilités en chaîne, il n'y aurait pas, dans l'apparition des chiffres successifs, un peu moins d'irrégularité que s'ils étaient entièrement choisis au hasard.

J'ai porté mon attention sur les suites de 10 chiffres consécutifs; dans une telle suite, le nombre probable des chiffres qui n'y figurent qu'une seule fois est 3,874. Si l'on effectue ce dénombrement pour chacune des 1000 suites de 10 chiffres dont le premier chiffre est l'un des 1000 premiers chiffres suivant la virgule, on trouve le nombre total 4009 au lieu du nombre moyen 3874. L'écart 135 dépasse le double de la racine carrée de 3874 et apparaîtrait donc comme anormal; mais le fait que les probabilités consécutives ne sont pas indépendantes augmente très vraisemblablement l'écart probable.

Si, d'autre part, on groupe les résultats en 5 suites de 200 (correspondant chacune à cinq lignes du calcul de M. Coustal), on trouve les totaux 780, 822, 784, 838, 785 au lieu de la moyenne 774,8; les écarts par ordre de grandeur, sont 5, 9, 10, 47 et 53. La grandeur des deux derniers s'explique peut-être par la dépendance; mais cette dépendance agit aussi bien dans le sens des écarts

⁽¹⁾ Comptes rendus, 230, 1950, p. 431.

négatifs que positifs; le fait que les 5 écarts sont positifs (probabilité 1/32)

peut donc être retenu comme un indice intéressant.

M. René Coustal, à la suite de notre correspondance, a eu l'idée d'étudier le problème suivant, qui peut se poser pour chacun des 1000 premiers chiffres suivant la virgule; un quelconque de ces chiffres est le premier d'une suite de 10 chiffres; la probabilité pour que ce premier chiffre ne se retrouve pas parmi les 9 suivants est encore 0,3874; nous dirons alors que ce chiffre est isolé à droite. M. Coustal a trouvé un nombre de chiffres isolés à droite égal à 398 (au lieu de 387,4); l'écart est faible, mais est aussi positif. Une statistique plus intéressante est celle du nombre des chiffres isolés à droite qui se trouvent dans chacune des 100 tranches de 10 chiffres qui forment les 1000 premiers chiffres. Le nombre moyen par tranche devait être 3,87 (ou 3,98), de sorte que le nombre le plus fréquent devait être 4. En fait le nombre observé est 2 fois 1; 10 fois 2; 23 fois 3; 25 fois 4; 33 fois 5 et 7 fois 6. Cette distribution apparaît comme nettement anormale.

Dans le cas de la première statistique dont j'ai parlé, la dépendance des probabilités successives est facile à étudier; si l'on considère deux tranches de 10 commençant par deux chiffres consécutifs, ces tranches ont 9 chiffres communs. Si l'une d'elles renferme n chiffres ne figurant qu'une fois, l'autre en renfermera un nombre n' compris entre n-2 et n+2 (sauf si n=7, car n' ne peut prendre la valeur 9; il sera donc compris entre n=6. Si n=6, elle est voisine de n' est voisine de

On peut observer que si n=4, ce qui est le cas plus fréquent, cette dépendance a pour conséquence de diminuer les écarts; mais, si n=1, 2, 6 ou 7, elle a au contraire comme effet de les augmenter, de sorte qu'au total, comme nous l'avons dit, l'écart moyen est augmenté.

Dans la statistique de M. Coustal, il y a aussi certainement une dépendance entre deux épreuves consécutives, mais cette dépendance est plus difficile à

étudier; elle pose un problème intéressant de probabilité en chaîne.

J'ai cru devoir publier ces résultats, bien qu'il soit évident qu'ils ne permettent pas de conclusion bien précise; le problème que je m'étais posé reste ouvert. Pour le résoudre, il serait intéressant de connaître d'autres résultats numériques. Il conviendrait également d'étudier d'une manière complète les problèmes de probabilité en chaîne que nous avons mentionnés.

Enfin, si certains résultats paraissaient confirmer que telle ou telle statistique ne cadre pas avec l'hypothèse de chiffres tirés au sort, il serait intéressant de rechercher comment cette hypothèse pourrait être modifiée par l'introduction de certaines probabilités en chaîne, qui devraient cependant, bien entendu, conserver l'égalité des fréquences des dix chiffres. Mais il pourrait arriver, par exemple, que la probabilité pour que l'on rencontre 10 zéros consécutifs soit inférieure à ce qu'elle serait dans le cas du tirage au sort. Il n'est pas évident, en effet, que l'égalité des fréquences subsiste dans les systèmes de numération

dont la base est un nombre très élevé; on pourrait concevoir, en ce cas, que le chiffre zéro (et les petits chiffres) se distinguent des autres.

En définitive, le problème de savoir si les chiffres d'un nombre tel que $\sqrt{2}$ satisfont ou non à toutes les lois que l'on peut énoncer pour des chiffres choisis au hasard me paraît toujours être un des problèmes les plus importants qui se posent aux mathématiciens.

MÉTROLOGIE. — La deuxième vérification des étalons de masse fondamentaux du Système Métrique. Note de MM. Albert Pérard et Albert Bonhoure.

Le Kilogramme prototype international est, comme chacun sait, une copie du Kilogramme des Archives. En 1880, les masses de ces deux étalons furent reconnues identiques, aux erreurs expérimentales près, par une Commission mixte composée de Membres de la Section française et du Comité international des Poids et Mesures.

Par la suite, quarante-deux Kilogrammes en platine iridié furent déterminés en fonction du Prototype international, par de très nombreuses comparaisons qui durèrent plusieurs années. C'est parmi ces quarante-deux pièces que furent désignés deux témoins du Kilogramme international (nombre porté plus tard à quatre, puis récemment à six) et les étalons nationaux demandés par les États signataires de la Convention du Mètre.

La première vérification périodique de ces étalons nationaux, effectuée entre les années 1899 et 1912 par J.-René Benoît, puis par Louis Maudet, au moyen des seuls témoins, sans intervention du Kilogramme international lui-même, avait montré que, dans l'ensemble, leur masse était restée invariable.

La seconde vérification de ces Kilogrammes s'est étendue à tous les étalons que les États membres de la Convention, sollicités en temps voulu par une lettre-circulaire, ont fait parvenir à Sèvres. Commencée au Pavillon de Breteuil en 1948 et exécutée par l'un de nous (B), elle est maintenant à peu près achevée. Ces nouvelles déterminations avaient été précédées d'une série de comparaisons effectuées en 1946 entre le Kilogramme prototype international et ses témoins. On s'est attaché à soumettre tous les Kilogrammes à un mode de nettoyage semblable à celui qu'ils avaient subi avant les comparaisons originales.

Le tableau ci-après reproduit les valeurs de 1889, celles qui viennent d'être déterminées et leurs différences.

Si l'on met à part le Kilogramme n° 16, qui porte des traces non équivoques d'usure, on constate que les plus fortes différences n'excèdent pas la somme des faibles écarts accidentels de mesure, qu'il ne paraît guère possible d'éviter sur deux opérations effectuées à plus de soixante années d'intervalle, par des métrologistes différents.

Nos		Nos			
des		des	1000	1010 3 1010	Différences.
groupes principaux.		Kilogramme	s. 1889.	1946 à 1949.	
		/ K,	kg mg 1+0,127	1+0,098	-0,029
		7			+0.031
			-0,530	-0,499	
	Témoins	32	+0,070	+0,107	+0,037
		8 (41)	+0,260	+0,300	+0,040
		43	-	+0,306	_
and by here		47	-	+0,405	–
3.	Espagne	3	+0,021	+0,044	+0,023
2.	Italie	5	+0,018	+0,018	0,000
3.	Japon	6	+0,169	+0,170	+0,001
2.	Portugal	10	+0,228	+0,263	+0.035
2.	U. R. S. S	12	+0,068	+0.085	+0,017
3.	Allemagne	15	+0,226	+0,239	+0,013
3.	Hongrie	16	+0,056	-0,006	-0,062
1.	Grande-Bretagne	18	+0,070	+0,071	+0,001
2.	Italie	19	-0,276	-0,257	+0,019
1.	U. S. A	20	-0.039	-0,019	+0,020
2.		21	$-0,039 \\ +0,063$		
2.	Mexique			+0,063	0,000
	Finlande	23	+0,061	+0.098	+0,037
3.	Espagne	24	-0,191	-0,173	+0,018
1.	Belgique	28	+0,210	+0,188	-0,022
3.	Académie des Sciences.		-0,073	-0,078	-0,005
2.	France	35	+0,191	+0,183	-0,008
1.	Norvège	36	+0,157	+0,186	+0,029
1.	Belgique	37	+0,244	+0,251	+0,007
3.	Suisse	38	+0,183	+0,214	+0.031
1.	Suède	40	-0.037	-0.039	-0,002
2.	Indes néerlandaises	46	4	+0,294	_
				, , ,	
				1929 à 1946.	
1	Roumanie	2	-0.953	-0,992	-0.039
	Tchécoslovaquie	41		+0,504	-, 9
Détermi-	Turquie	42	ASSET THE	+0,409	
nations	Australie	44		+0,409 $+0,270$	
isolées.		45			A STATE OF THE
THE RESERVE	République Argentine.		the state of	-0,256	1000
1	Danemark	48 .	1-17-18	+0,081	Maria Talan

En particulier, on remarque l'excellente concordance des valeurs du Kilogramme n° 34 attribué en 1889 à l'Académie des Sciences. Ce prototype est resté depuis lors inutilisé, et soigneusement emballé dans son étui de voyage. Il a pu ainsi supporter sans dommage l'exode de 1940 et un séjour en terre de plus de deux années.

Ces résultats sont rassurants, quant à la permanence de l'unité de masse représentée par les Kilogrammes en platine iridié.

CHIMIE AGRICOLE. — Sur la diffusion des engrais phosphatés solubles.

Note de MM. Albert Demolon, Pierre Boischot et M^{me} Edwige Tyszkiewicz.

Lorsqu'à la surface d'une colonne de terre on apporte un phosphate soluble, on constate que sa fixation est très rapide; l'eau qui s'écoule par percolation n'en renferme généralement que des traces. D'autre part, il y a rétrogradation, c'est-à-dire passage à des combinaisons plus ou moins difficilement attaquées par les réactifs. Ces deux notions d'ordre chimique ont dominé jusqu'ici la dynamique de P_2O_5 dans le sol. Elles ont fourni des bases a l'emploi rationnel des engrais phosphatés, mais elles se sont montrées insuffisantes.

Nous avons porté notre attention sur la première phase du phénomène, c'està-dire la diffusion de P₂O₅; celle-ci a été observée dans des silicogels ou des gels d'agar-agar à 1,5 % de gélose, placés dans des boîtes de Pétri et colorés par addition de rouge neutre. Cette technique permet de suivre visuellement la marche du phénomène au cours du temps. Nous indiquons ci-après les résultats ainsi obtenus:

1° Cas de l'eau distillée (pH initial 6,5). — Si au centre de la plaque de gel, on place un cristal de phosphate monopotassique, le virage s'observe très rapidement par acidification à partir de ce point; la variation du pH en fonction de la distance du granule ou en un point donné en fonction du temps écoulé se traduit par une courbe d'allure exponentielle. Le phénomène se poursuit régulièrement jusqu'à l'homogénéité du milieu. Il en est de même pour le phosphate monocalcique ou le superphosphate.

Dans le cas d'une granule de superphosphate la quantité de P₂O₅ diffusée est proportionnelle au volume du granule; elle atteint la presque totalité au bout de quelques jours. En voici un exemple :

		P ₂ O ₅ (en mg).	
Poids du granule.	O. initiale.	Q. restant après 4 jours.	Q. diffusée
20	3,0	0,2	93
. 100	15,0	1,05	93.

Entre o et 30°, la vitesse de diffusion déterminée par le diamètre de la zone de virage du colorant augmente d'environ 20 %.

L'enrobage des granules par du carbonate de chaux précipité freine légèrement la diffusion; par contre, l'enrobage par de l'humate de calcium ne la modifie pas.

2° Cas de l'eau ordinaire ou d'un extrait aqueux de sol (pH: 7,5). — PO₄H₂K diffuse comme il a été dit plus haut sans aucune précipitation, même en présence de CO₃Ca dans le milieu. Pour le monocalcique ou le superphosphate granulé, la diffusion est plus lente. Le pH minimum au contact du granule se relève progressivement à partir de ce point. Après

48 heures on voit se former, à une distance proportionnelle au diamètre du grain, une zone parfaitement circulaire de couleur blanchâtre qui va ensuite en s'élargissant lentement; elle est due à une précipitation de P₂O₃ sous.

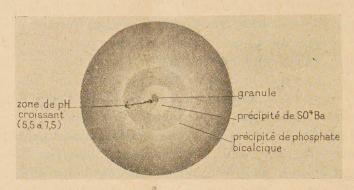


Fig. 1. — Diffusion de P2O5 du superphosphate granulé dans un hydrogel.

forme de phosphate bicalcique qui s'effleurit en surface. Cette précipitation liée à la réaction $(PO_4)_2H_4Ca=PO_4HCa+PO_4H_3$ exige un pH>7,0; elle ne s'observe pas dans l'eau distillée, même en présence de sels de calcium solubles ou de CO_3Ca précipité. Dans le cas du phosphate monocalcique, un deuxième anneau complètement séparé du premier et extérieur apparaît après un temps suffisant. Le phénomène est donc périodique.

Le tableau suivant permet d'apprécier la marche de la diffusion en fonction du temps et de la grosseur des granules :

	Poids des	à 2mm	P ₂ O ₅ ⁰ / ₀₀ du granule,	à 35 ^{mm} du granule, après		
	(mg).	1 jour.	2 jours.	8 jours.	2 jours.	8 jours.
	(19	0,60	0,42	0,31	0,05	0,05
pH = 8, 1	45,5	1,72	0,69	0,13	0,05	0,05
	106	4,55	1,80	0,44	0,05	0,45
$pH = 6, \dots$	19	-	0,28	0,08	0,05	0,05

On voit que l'homogénéisation du milieu demande un temps assez long et que dans la zone acide il y a ralentissement de la diffusion.

Quant au sulfate de calcium qui accompagne $(PO_4)_4H_2Ca$ dans le superphosphate, l'introduction de BaCl₂ dans le gel permet de constater que sa diffusion est beaucoup plus lente que celle du phosphate; il forme le squelette du granule qui persiste, en apparence inchangé, après élimination de P_2O_5 par diffusion.

La présence d'hydroxyde ferrique en milieu neutre, n'a pas d'influence sur la diffusion. Mais la formation du précipité de phosphate bicalcique ne s'observe plus, pour des doses de fer supérieures à celles nécessaires à la

précipitation de P₂O₅. L'introduction d'argile colloïdale (1º/00) dans le milieu n'a pas modifié la diffusion de P₂O₅.

Bref, au contact des solutions du sol, en l'absence de tout mouvement de l'eau, il se forme autour des granules une zone plus ou moins étendue suivant

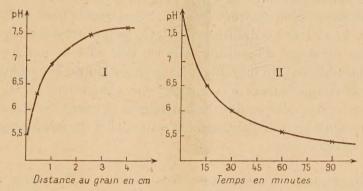


Fig. 2. — I. Variation du pH en fonction de la distance au grain, après 2^h 30. II. Variation du pH en fonction du temps pour un point situé à 2^{mm} du grain.

leur grosseur, dans laquelle le P₂O₅ du superphosphate persiste temporairement sous forme soluble, une autre fraction passant à l'état bicalcique en milieu alcalin quand on s'éloigne du granule.

3° Cas d'un milieu sableux. — Nous avons suivi la diffusion de P₂O₅ du superphosphate en milieu discontinu. A cet effet, nous avons opéré dans des

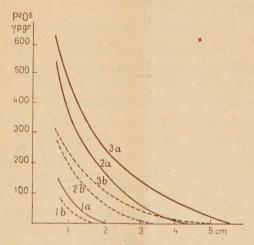


Fig. 3. — Diffusion de P₂O₅ après 15 jours. 1, sable à 12 % d'humidité; 2, sable à 9 % d'humidité; 3, sable à 6 % d'humidité; a, diffusion per ascensum; b, diffusion per descensum.

colonnes de sable fin, renfermant 6, 9, 12 % d'humidité, ce dernier chiffre représentant la capacité de rétention sous vide. Le superphosphate (15 mg P₂ O₅) a été placé, soit à la partie inférieure, soit à la partie supérieure et les prélèvements ont été effectués après 15 jours. Les diagrammes ci-dessus indiquent

la distribution de P₂O₅ à ce moment en fonction de la distance. On peut en tirer les conclusions suivantes :

- 1º Le superphosphate granulé se comporte comme le produit pulvérulent;
- 2º La diffusion, lente aux faibles humidités, augmente rapidement de vitesse avec la teneur en eau jusqu'à la capacité de rétention;
 - 3º Cette vitesse est plus marquée de bas en haut que de haut en bas.

En résumé, la vitesse de diffusion de P₂O₅ en milieu discontinu dépend essentiellement du degré d'humidité; elle est peu affectée par les réactions secondaires liées à la nature du milieu. La granulation du superphosphate ne change pas son comportement à cet égard; elle n'intervient qu'en modifiant la distribution topographique des concentrations pendant un certain temps, fonction de la dimension des granules. C'est cet effet de localisation qui doit être envisagé en agriculture.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Influence favorable de la richesse en eau du milieu vital sur la teneur des plantes phanérogames en rubidium. Note de MM. Gabriel Bertrand et Didier Bertrand.

Lors de nos recherches publiées en 1946 sur la présence normale du rubidium dans les végétaux, nous avions remarqué que « l'influence de l'argile et plus encore l'action combinée de l'argile et de l'eau seraient probablement pour beaucoup dans l'enrichissement en rubidium de certaines espèces végétales » (¹).

Le rôle de l'eau et de l'argile est-il réel et, s'il en est ainsi, quelle part revient à chacun de ces facteurs?

Grâce aux nombreux échantillons de plantes phanérogames que nous avons récoltés et analysés dans ces dernières années (²), nous avons pu faire des comparaisons utiles quant à la solution de ces problèmes et reconnaître déjà l'influence très marquée de la quantité d'eau qui existe dans le milieu vital d'une plante sur la teneur de celle-ci en rubidium.

Des résultats dont nous disposons, nous avons extrait ceux qui se rapportent à 24 espèces, développées soit dans l'eau, soit dans des sols très humides. Ces espèces représentent les principaux types de plantes hydrophiles de notre pays. Nous les présentons en une série verticale placée à la gauche du tableau cicontre, et, pour faire mieux ressortir la dépendance de la teneur en rubidium de la richesse en eau du milieu vital, nous avons rassemblé, dans une seconde série, placée à droite, un nombre à peu près égal d'espèces de la même famille et parfois du même genre récoltées dans des lieux arides ou pauvres en eau. Les teneurs en rubidium sont exprimées en milligrammes par kilogramme de matière sèche.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 222, 1946, p. 423, et Mémoire; Ann. Inst. Pasteur, 73, 1947, p. 472 ou Ann. agr., 17, 1947, p. 149.
(2) Comptes rendus, 230, 1950, p. 343.

Plantes aquatiques ou de lieux humides.

Plantes de lieux secs.

Renon	culacées (n	noyenne 17,8).	0,
Petite flouve (Ranunc. flamm. L.) Populage des marais (Caltha pal. L.)	Rb. 41,5 58,4	Herbe au vent (Anem. puls. L.) Pied d'alouette (Delph. cons. L.)	Rb. 12,6 · 4,4
Cruc	cifères (mo	yenne 23,4).	
Cresson ord. (Nasturt. off. R. Br.) Cresson amphibie (Roripa umph. Bess.)	51,1 55,6	Girostée des murs (Cheir. chejr. L.) Pied de corneille (Seneb. pinn. D. C.)	11,8
Rose	acées (moy	enne 11,7).	
Reine des prés (Spiræa ulm. L.)	23,7	Benoîte (Geum urban. L.)	3,8
Ombe	<i>llifères</i> (m	oyen ne 18,8).	
Branc-Ursine (Heracl. sphond. L.) OEnanthe (OEnanthe crocata L.)	74,8 24,1	Fenouil (Fænic. off. All.)	14,3 9,0
Com	posées (mo	yenne 21,1).	
Gnaphale (Gnaphaliam uligin. L.) Herbe à éternuer (Achill. ptarm. L.) Chanvre d'eau (Bidens tripart. L.)	40,3 40,8 25,8	Gnaphale (Gnaph. undul. L.)	6,7 18,3 5,1
·· Borre	aginées (m	oyenne 18,1).	
Consoude (Symphyt. off. L.)	24,5 $27,5$	Héliotrope (Heliotr. europ. L.)	5,1 6,6
Lai	biées (moye	enne 10,0).	
Menthe à feuilles rondes (Mentha rot. L.)	15,5	Petit chêne (Teucr. chamædr. L.)	2,1
$Poly_{i}$	gonées (mo	yenne 21,8).	
Poivre d'eau (Polyg. hydrop. L.) Persicaire (Polyg. persic. L.) Grande oseille de hois (Rumex sang. L.)	31,0 38,2 32,3	Trainasse (Polyg. avic. L.)	6,9
Autres familles	de dicotyl	lédones (moyenne 15, 1)	
Parnassie (Parn. palust. L.)	26,4 46,5 24,3 23,0 30,7	Herbe d'or (Helianthem vulg, Gaertn.) Surelle (Oxal. acetos. L.) Concombre sauv. (Ecbal. elat. L.) Orpin blanc (Sed. alb. L.) Lobélie de jardin (Lobel. erin, L.)	4,5 6,0 3,8 4,4 7,3
Monocotyléa	dones diver	sés (moyenne 20,1).	
Plantain d'eau (Alisma plant. L.) Petite lentille d'eau (Lemna min. L) Souchet des forêts (Scirpus silv. L.)	32,8 23,6 44,5	Souchet (Scirp. holoschoenus L.)	19,5

On se rappellera, en consultant le tableau, que les plantes phanérogames renferment en moyenne, d'après plus de 400 analyses, environ 18^{mg} de rubidium par kilogramme de matière sèche, et que cette teneur varie d'une façon parfois très importante d'une famille à une autre : elle est, par exemple, plus élevée chez les Solanées et les Crucifères, plus faible chez les Scrofulariées, les Labiées et les Graminées. Aussi avons-nous, pour rendre les comparaisons plus étroites et plus significatives, ajouté aux noms des familles du tableau les teneurs moyennes des espèces de ces familles.

Ce tableau fait ressortir d'une manière très nette l'influence favorisante de l'eau contenue dans le milieu où croissent les plantes, sur la teneur de celles-ci en rubidium. Il montre que, dans une famille végétale, les espèces dont la teneur s'élève notablement au-dessus de la moyenne propre à cette famille se développent le plus souvent dans l'eau ou dans des sols très humides, tandis que, inversement, les espèces à faible teneur proviennent de sols arides et moins pourvus d'eau.

Toutes les plantes ne réagissent pas avec la même facilité à l'influence favorisante de l'eau sur l'absorption du rubidium.

Lorsqu'on analyse comparativement certaines plantes de la même espèce provenant de plusieurs stations, on en trouve dont la teneur en rubidium est très différente, qui se montrent par conséquent d'une grande plasticité aux conditions du milieu dans lequel elles ont pris naissance. Mais il y en a d'autres, au contraire, dont la teneur en rubidium ne varie presque pas, qui réussissent mieux à maintenir la norme de leur composition chimique (3).

On a déjà beaucoup étudié et l'on continue à étudier les modifications apportées à la forme des organes et à la structure interne des plantes sous l'influence d'un milieu riche en eau; les résultats que nous apportons aujourd'hui font ressortir l'intérêt de poursuivre d'une façon approfondie l'étude des modifications qui s'accomplissent parallèlement dans la composition chimique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Étude des catalyseurs calciques de la saccharification de l'aldéhyde formique. Note (*) de MM. RAYMOND CORNUBERT et JEAN PEYRADE.

Au cours d'expériences réalisées avec des carbonates de calcium de puretés diverses, l'un de nous a constaté que la présence simultanée du carbonate de calcium et de la chaux devait faciliter la réaction de saccharification.

Cette conclusion nécessitait de nouveaux essais qui ont porté sur un litre de solution aqueuse d'aldéhyde formique à 2 %, en faisant bouillir en présence

⁽³⁾ On trouvera des exemples de ce genre dans le Mémoire d'où cette Note est extraite.

^(*) Séance du 6 février 1950.

d'un catalyseur calcique (chaux ou carbonate de calcium avec ou sans sa chaux) jusqu'à apparition d'une coloration jaune que nous avons vérifiée être l'indication de la fin de la réaction; le sucre obtenu contenant du calcium (sucre brut) a été alors traité par l'acide oxalique dans des conditions qui seront précisées plus tard et faute desquelles la précipitation du métal n'est pas totale.

Les résultats sont donnés ici en sucre brut, les temps sont fournis en heures; il a été fait emploi de carbonate précipité P (calcite), de marbre blanc M (calcite) ou d'aragonite naturelle A:

- 1° La chaux provenant d'un carbonate donné agit comme promoteur vis-à-vis de ce carbonate (essais 1-2-3).
- 2° Le rapport carbonate|chaux commande la rapidité du phénomène pour une quantité donnée de formaldéhyde (essais 4 à 7 inclus).
- 3° L'état de surface du carbonate intervient : en effet, en remplaçant le carbonate précipité par du marbre blanc dont nous avons vérifié la pureté, on arrive à des résultats différents (essais 8-9-10).
- 4° D'ailleurs la granulation du catalyseur calcique a une grande influence : le carbonate précipité P étant plus divisé que le marbre broyé, puisque le premier passait totalement au tamis 470 tandis que le marbre passait intégralement au tamis 80 (essais 4 et 8), nous avons examiné l'effet de la granulation sur l'action du marbre (essais 11 à 15 inclus) et sur le carbonate P (essais 16 à 18 inclus).
- 5° La calcite et l'aragonite ne sont pas des catalyseurs identiques (aragonite de teinte violacée due à des traces de fer) (essais 19-20-21); de plus la chaux de la calcite (marbre) n'est pas rigoureusement équivalente à la chaux de l'aragonite par rapport respectivement au marbre et à l'aragonite (essais 15 et 22 d'une part, 21 et 23 d'autre part).
- 6° Des faits pour le moins inattendus sont les suivants : des catalyseurs (10⁵) passant au tamis 200 et refusés au tamis 240, soumis à un préchauffage à sec à 100° ou dans l'eau bouillante pendant un temps déterminé, travaillent bien plus lentement qu'à l'état initial; de plus, si on les abandonne à eux-mêmes pendant quelques semaines avant de les faire agir, ils tendent à reprendre leur activité première

		[2]	Préchaussage à sec à 100° pendant 200 heures		
	Essais témoins.	60 heures dans l'eau bouillante.	100 heures 'a sec.	200 heures à sec-	et abandon de de 4 à 6 semaines
M	21-23h	110_{p}	82h	82 ^h	$52^{\rm h}$
A	76-77	τ47	100-110	011-001	76-77

Chacun de ces essais a été répété trois fois; ces faits posent a priori des problèmes d'état de surface au moins autant que d'importance du développement de la surface.

	Carbonate de calci	C	haux			
Essai.	nature.	(g).	de	(g).	Temps (h).	Sucre (%).
1	P (*)	io	_		69	85
2	·P	10		_	14	0
3	P	9,5	P	0,5	15	80
4	P	10		_	50	85
5	· · P	9	. P	1	5 ·	90
6	P	8,9	P	1,1	0,5	90
7	P	8	P	2	0,25	coloré
8	M < 80 (**)	10	t const	-	100	0
9,	-		M	0,5	.100	0
, 10	M ⋅< 80 ·	9,5	M	0,5	12	85
11	140 < M < 80 (***)	10	-	-	120	0
12	170 < M < 140	10	****		130	60
13	200 < M < 170	10		_	90	90
14	240 < M < 200	10		-	21	90
15	240 < M < 200	9,5	M	0,5	13	95
16.,	200 < P < 170	10		, -	75	90
17	240 < P < 200	10 .			23	90
18	240 < P < 200	9,5	P	0,5	11	95
19,	200 < A < 140	10	-	-	155	40
20	240 < A < 200	10		water	. 77	85
21	240 < A < 200	9,5	A	0,5	20	95
22	240 < M < 200	9,5	Α .	0,5	30	95
23	240 < A < 200	9,5	M	0,5	36	95

^(*) A 99,3% CO₃Ca.

Quant à l'origine de l'action il faut noter que ni le sulfate de calcium ni le phosphate tricalcique ni le formiate de calcium ne sont capables de catalyser la réaction. Par contre, le formolate de calcium a une action propre et catalyse celle du carbonate.

Ces recherches sont poursuivies.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. Gustavo Colonnetti est élu Correspondant pour la Section de Mécanique, en remplacement de M. Maurice Roy, élu Membre de la Section, et M. Hans A. Pallmann est élu Correspondant pour la Section d'Économie rurale en remplacement de M. André Bowin, décédé.

^(**) Signifie passant au tamis 80.

^(***) Signifie passant au tamis 80 et refusé au tamis 140.

DÉSIGNATIONS.

M. le MAIRE DE SAINT-LÉONARD-DE-NOBLAT invite l'Académie à se faire représenter à la Cérémonie qui aura lieu dans cette ville, le 7 mai 1950, pour commémorer le centième anniversaire de la mort de GAY-LUSSAG.

MM. PIERRE JOLIBOIS et CHARLES DUFRAISSE sont désignés.

CORRESPONDANCE.

- M. Henri Simonnet prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. Richard Fosse.
- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance:
- 1° Encyclopédie pratique du Naturaliste. XXXIV. Le Microscope. Emploi et applications, tome 2, par Eugène Séguy (présenté par M. R. Heim).
- 2º Reale Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti. *I cinque libri di piante*, par Pietro Antonio Michiel. Codice marciano. Trascrizione e commento di Ettore De Toni.
- 3° I. G. Klopin. Biologie générale et principe d'histologie expérimentale (en langue russe).
 - 4º Nations Unies. Bulletin des Stupéfiants. Nº 1.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — Équations fonctionnelles dans un anneau booléien. Note de M. Victor Lalan, présentée par M. Élie Cartan.

L'utilisation de l'une quelconque des deux structures d'anneau dont j'ai précédemment indiqué l'existence (¹) facilite la résolution des équations fonctionnelles. En effet, puisque toute opération binaire peut s'écrire sous la forme d'un polynôme bilinéaire

$$\alpha pq + \beta p + \gamma q + \delta,$$

où α, β, γ, ε sont des constantes ne pouvant prendre qu'une des deux valeurs o, 1, l'étude d'un système d'équations fonctionnelles à n fonctions inconnues se trouve simplement ramenée à celle d'un système d'équations algébriques à 4n inconnues. Le procédé n'est pas sans analogie avec celui de

⁽¹⁾ Comptes rendus, 223, 1946, p. 1086; voir aussi 224, 1947, p. 432, 1043, 1411.

B. A. Bernstein (2), mais le signe (+) n'a pas chez lui la signification que nous lui donnons; il désigne l'addition logique (\vee).

A titre d'exemple, nous traiterons quelques problèmes non dépourvus

d'intérêt, en adoptant la seconde de nos structures.

A. On sait que H. M. Sheffer a simplifié la base axiomatique des algèbres de Boole en montrant qu'il suffisait de postuler une seule opération non définie (³). Le problème consistait essentiellement à découvrir une opération en fonction de laquelle on pût définir la négation. Désignant l'opération cherchée par (⊥), cherchons à résoudre l'équation fonctionnelle.

$$p \perp p = p + 1.$$

En écrivant $p \perp q$ sous la forme (1), on voit que

(3)
$$p \perp p = (\alpha + \beta + \gamma) p + \delta,$$

et (2) devient

$$(4) \qquad (\alpha + \beta + \gamma)p + \delta = p + 1,$$

ce qui conduit au système algébrique

(5)
$$\alpha + \beta + \gamma = 1, \quad \delta = 1.$$

L'hypothèse $\alpha = 0$ ne donne que des fonctions d'où l'une des variables est absente; il n'y a d'acceptable que

(6)
$$\alpha = 1, \quad \beta = \gamma, \quad \delta = 1$$

d'où les deux solutions

$$p + q = pq + p + q + 1, \quad p + q = pq + 1.$$

La première est la réjection $p' \cdot q'$; la seconde, l'exclusion $p' \bigvee q'$. Il suit de là que l'algèbre abstraite définie par les cinq axiomes de Sheffer trouve en logique deux réalisations : l'usage n'a retenu que la seconde. Pour fonder complètement l'algèbre de la logique, il est indispensable d'adjoindre à ces cinq axiomes une assertion apte à préciser celui des deux sens que l'on retient pour le trait vertical, par exemple $p \mid (p \mid p)$.

B. Si nous examinons par cette méthode la célèbre proposition de J. Nicod (4), qui s'écrit, en abrégeant $p \mid p$ par \overline{p} ,

(7)
$$p|(q|r)|\{(t|\overline{t})|[(s|q)|\overline{p|s}]\}.$$

nous trouvons qu'elle est vraie non seulement si le trait désigne l'exclusion,

⁽²⁾ Trans. Amer. Math. Soc., 26, 1924, p. 171-175.

^(*) *Ibid.*, 14, 1913, p. 481-488.

^(*) Proc. Camb. Phil. Soc., 19, 1916, p. 32-41.

mais aussi s'il désigne l'*implication*, car alors $p \mid p$, abrégé en p, est vrai quel que soit p. Il ne faut pas oublier qu'à côté de sa proposition, Nicod pose une $r\`egle$: « Si $p \mid (r \mid q)$ est vraie, et si p est vraie, alors q est vraie». Cette règle oblige à écarter l'implication.

C. Proposons-nous de définir toutes les structures d'anneau dans une algèbre de Boole. Il faut trouver, en premier lieu, deux opérations (T) et (L) , associatives toutes les deux, l'une d'elles, (L) , par exemple, étant doublement distributive par rapport à l'autre. Ce premier problème admet 4 solutions: $(\bigvee \text{et} \cdot)$, $(\cdot \text{et} \vee)$, $(+ \text{et} \vee)$, $(+ \text{et} \cdot)$, en désignant par p + q l'opération $pq \vee p'q'$, et par p + q, $pq' \vee qp'$. Mais l'opération (T) , prise isolément, doit définir une structure de groupe; par là se trouvent exclues les deux premières solutions. Il ne reste que les deux structures précédemment signalées.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur la complétion du dual d'un espace vectoriel localement convexe. Note (*) de M. Alexandre Grothendieck, présentée par M. Élie Cartan.

Soient E un espace vectoriel localement convexe, S un ensemble de parties bornées, convexes, symétriques et fermées de E, $E_s'(resp.\hat{E}_s')$, l'espace des formes linéaires sur E continues (resp. dont les restrictions aux éléments de S sont continues), munis de la topologie de la convergence uniforme sur les éléments de S. Soit E_0 le sous-espace engendré par \cup S; on vérifie immédiatement que E_s' (resp. \hat{E}_s') est séparé si et seulement si E_0 est dense dans E (resp. égal à E) et que \hat{E}_s' est complet. Si donc $E_s' = \hat{E}_s'$ (et plus généralement si tout $u \in \hat{E}_s'$ a une restriction à E_0 continue), E_s' sera complet. Nous allons établir une réciproque de cette propriété, en supposant toujours E séparé.

Proposition 1. — Si les éléments de S sont précompacts, pour que E_s soit complet, il faut (et il suffit) que la restriction à E_o de tout $u \in \hat{E}_s$ soit continue.

On se ramène en effet facilement à la

PROPOSITION 2. — Si les éléments de S sont précompacts, E_s' est dense dans \hat{E}_s' . Tout se ramène à montrer que si $A \in S$, $u \in \hat{E}_s'$, et $\varepsilon > 0$, il existe $v \in E_s'$ telle que $|(u-v)(A)| < \varepsilon$. Soient V un voisinage convexe symétrique fermé de l'origine tel que $|u(A \cap V)| < \varepsilon/4$, M un sous-espace de dimension finie de E tel que $A \subset A \cap M + V$; si v coïncide avec u sur M, on voit que $(u-v)(A) \subset u((A-A) \cap V) + v((A-A) \cap V) \subset 2u(B) + 2v(B)$, où $B = A \cap V$ (on note que A - A = 2A car A est symétrique convexe). On a $|u(B)| < \varepsilon/4$, il suffit que l'on ait |v(B)| le sous-espace M, de $< \varepsilon/4$, et le problème se pose donc ainsi : on connaît une forme u_0 sur M de dimension finie, telle

^(*) Séance du 6 février 1950.

que $|u_0(B)| < \alpha$, B étant fermé convexe précompact; peut-on prolonger continûment u_0 à tout E, de telle sorte que $|v(B)| < \alpha$? Or, $u_0^{-1}(\alpha)$ étant complet, est encore fermé dans le complété \hat{E} de E et n'y rencontre donc pas l'adhérence \bar{B} de B (relativement fermé dans E). On peut alors faire le prolongement dans \hat{E} par le théorème de Hahn-Banach, en considérant un voisinage convexe $\bar{B} + \bar{U}$ du compact \bar{B} qui ne recontre pas $u_0^{-1}(\alpha)$, c. Q. F. D.

Comme le dual de E est le même pour la topologie donnée et sa topologie faible, et que les ensembles bornés sont faiblement précompacts, ces propositions seront d'application assez générale. Signalons les

Corollaires. — 1° Si E_0 = E et si les éléments de S sont précompacts, le complété de E_s' s'identifie à \hat{E}_s' .

2° Si E's est complet, il en est de même de E' pour T > S (S, T ensembles de parties bornées de E, sans plus).

En utilisant le fait que E s'identifie à un dual topologique de son dual faible, on obtient de plus :

- 3° Le complété de E s'identifie à l'espace des formes linéaires sur son dual dont les restrictions aux parties équicontinues sont faiblement continues, muni de la topologie de la convergence uniforme sur ces parties. (On retrouve en particulier le complété pour la topologie faible.)
- 4º Si E est complet, toute topologie localement convexe plus fine qui a même dual, et plus généralement qui puisse se définir par une famille de seminormes semi-continues (soit : par un système fondamental de voisinages convexes fermés) est encore complète. [En particulier la topologie forte de Mackey associée (¹) et la topologie induite par le bidual fort (²) sont encore complètes.]
- 5° Si E est complet, toute forme linéaire sur son dual dont les restrictions aux parties équicontinues sont faiblement continues est faiblement continue. On retrouve ainsi un fait connu pour les espaces de Fréchet et leurs limites inductives (2).

⁽¹⁾ Cf. G. W. Mackey, Transactions of the Amer. Math. Soc., 57, 1945, p. 155-207 et 59, 1946, p. 520-537.

⁽²⁾ Cf. J. Dieudonné, et L. Schwartz, La dualité dans les espaces (F) et (LF) (à paraître aux Annales de Grenoble, 1950).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Applications & dans les anneaux d'opérateurs.

Note (*) de M. Jacques Dixmier, présentée par M. Gaston Julia.

1. Soit M un anneau d'opérateurs dans un espace hilbertien complexe. On généralise la trace des facteurs (¹) et l'application \(\beta \) des anneaux de classe finie (²) de la façon suivante (³): on appelle application \(\beta \) de M toute application linéaire \(\phi \), définie sur un idéal (¹) m_{ϕ} de M, appliquant m_{ϕ} dans le centre M\(\beta \) de M, et telle que : 1° $\phi(A) \in M^{2+(5)}$ si $A \in m_{\phi}^+$: ϕ est positive: 2° $\phi(AB) = \phi(BA)$ si $A \in m_{\phi}$, $B \in M$: ϕ est centrale; 3° Si E est un projecteur de m_{ϕ} et F un projecteur de M\(\beta \) tels que EF = 0, on a $\phi(E) F = 0$. ϕ est dite continue si, lorsque $\mathcal{F} \subset m_{\phi}^+$ est un ensemble filtrant croissant de borne supérieure $A \in m_{\phi}^+$, $\phi(A)$ est la borne supérieure de $\phi(\mathcal{F})$.

On n'a de résultats complets que pour les applications \sharp continues (6). L'existence d'applications \sharp non continues est d'ailleurs improbable. (En tous cas, si \mathfrak{w}_{φ} est engendré par ses projecteurs, φ est continue.)

a. Une application \sharp continue φ est dite maximale si elle possède l'une des propriétés équivalentes que voici : α . Aucune application \sharp continue, définie sur un idéal $\mathfrak{m}' \subset \overline{\mathfrak{m}}_{\varphi}$ (7), ne prolonge effectivement $\varphi \cdot \beta$. Si $A \in \overline{\mathfrak{m}}_{\varphi}^{+}$, et si $\mathscr{F} \subset \mathfrak{m}_{\varphi}^{+}$ est un ensemble filtrant croissant de borne supérieure A tel que $\varphi(\mathscr{F})$ soit majoré, on a $A \in \mathfrak{m}_{\varphi}^{+}$.

Theorems 1. — Toute application 5 continue peut se prolonger en une application 5 continue maximale et en une seule.

b. Une application $^{\natural}$, φ , est dite *fidèle*, si, pour $A \in \mathfrak{m}_{\varphi}^+$, $A \neq 0$, on a $\varphi(A) \neq 0$.

Théorème 2. — Soit φ une application β continue. Il existe une variété $\mathfrak{NCM}(\mathfrak{m}_{\varphi})$, \mathfrak{NNM}^{β} , bien déterminée par les propriétés suivantes : α . Si

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ F. J. Murray et J. von Neumann, Ann. of Math., 37, 1936, p. 116-229; II, Trans. Amer. Math. Soc., 41, 1937, p. 208-248.

⁽²⁾ J. DIXMIER, Ann. Ec. Norm. Sup., 66, 19/19, p. 209-261.

⁽³⁾ On s'est inspiré aussi de la définition générale des applications \(\beta \) par R. Godement, Mémoire sur la théorie des caractères dans les groupes localement compacts unimodulaires (\(\alpha \) paraître au Journal de Mathématiques).

⁽¹⁾ On dira, dans toute cette Note, idéal pour idéal bilatère.

^(*) Pour tout ensemble N d'opérateurs, N+ désigne l'ensemble des opérateurs self-adjoints ≥ 0 de N.

⁽⁶⁾ Pour toute application \sharp continue φ , on a $\varphi(AB) = \varphi(A)B$ si $A \in \mathfrak{m}_{\varphi}$ et $B \in M\mathfrak{A}$.

⁽⁷⁾ m désigne l'adhérence forte de l'idéal m. Tout opérateur de m+ est borne supérieure d'un ensemble filtrant croissant d'opérateurs de m+, m n'est autre que l'ensemble des $\Lambda \in M$ tels que $\Lambda P_{\mathcal{M}} = \Lambda$ pour une certaine $\mathfrak{IN}_{\mathcal{M}} M \natural$ qui sera notée $\mathfrak{IR}(\mathfrak{m})$.

 $A = AP_{\mathfrak{N}} \in \mathfrak{m}_{\varphi}$, on a $\varphi(A) = 0$; β . La restriction de φ aux $A \in \mathfrak{m}_{\varphi}$ tels que $AP_{\mathfrak{N}} = 0$ est fidèle.

L'étude des applications : continues est ramenée à celle des applications : continues fidèles et maximales.

c. On définit les variétés finies à la manière de Murray et von Neumann. $\mathfrak{M}_{\eta}M$ est dite purement infinie si $\mathfrak{M} \neq 0$ et si \mathfrak{M} ne contient aucune variété finie $\neq 0$. L'ensemble des variétés purement infinies sous-tend une variété $\mathfrak{M}^{0}\eta M^{2}$, elle-même purement infinie. Soit M^{0} l'ensemble des $A \in M$ pour lesquels $AP_{\mathfrak{M}^{0}} = 0$.

Théorème 3. — Soit φ une application \natural continue fidèle. On a $\overline{\mathfrak{m}_{\varphi}} \subset M^{\circ}$. Pour φ bien choisie, $\overline{\mathfrak{m}_{\varphi}} = M^{\circ}$.

- d. Theorems 4. Soient φ_1 , φ_2 deux applications \natural continues maximales, avec $\mathfrak{M}(\mathfrak{m}_{\varphi_1}) = \mathfrak{M}(\mathfrak{m}_{\varphi_2}) = \mathfrak{M}$. Soit $A \in \mathfrak{m}_{\varphi_1}^+ \cap \mathfrak{m}_{\varphi_2}^+$, tel que $A(\mathfrak{M}') \neq 0$ pour toute $\mathfrak{M}' \cap M^{\natural}$ contenue dans \mathfrak{M} . Si $\varphi_4(A) = \varphi_2(A)$, on a $\varphi_4 = \varphi_2$.
- 2. Pour les traces (fonctionnelles définies sur un idéal de M, linéaires, centrales et positives), on a les théorèmes correspondants aux théorèmes 1 et 2.

Théorème 5 (*). — Soit Φ une application \sharp continue fidèle. a. Si \mathfrak{m}_{Φ} est engendré par ses projecteurs, il existe une correspondance biunivoque $\varphi \to \psi$ entre les traces φ définies sur \mathfrak{m}_{Φ} et les fonctionnelles linéaires positives ψ définies sur $\Phi(\mathfrak{m}_{\varphi})$. Cette correspondance est définie par la relation $\varphi(A) = \psi(\Phi(A))$. φ est fidèle (resp. continue) si et seulement si ψ est fidèle (resp. continue). b. Si \mathfrak{m}_{Φ} est quelconque, il existe une correspondance biunivoque définie comme précédemment entre les traces continues φ définies sur \mathfrak{m}_{Φ} et les fonctionnelles linéaires positives continues ψ définies sur $\Phi(\mathfrak{m}_{\Phi})$. φ est fidèle si et seulement si ψ est fidèle.

Les prolongements maximaux des traces φ précédentes (supposées continues et fidèles) sont les traces continues fidèles maximales les plus générales.

3. On appelle fonction-poids, toute fonction $\mathfrak{M} \to D(\mathfrak{M})$ définie pour $\mathfrak{M} \eta M$, telle que : $a. o \succeq D(\mathfrak{M}) \succeq +\infty$; $D(\mathfrak{M}) = o$ entraîne $\mathfrak{M} = o. b$. Si U est un unitaire de M, $D(U(\mathfrak{M})) = D(\mathfrak{M})$. c. Si $(\mathfrak{M}_i)_{i \in I}$ est une famille de variétés ηM deux à deux orthogonales et si $\mathfrak{M} = \bigoplus_{i \in I} \mathfrak{M}_i$, on a $D(\mathfrak{M}) = \sum_{i \in I} D(\mathfrak{M}_i)$. Si H est séparable, c'est la définition de von Neumann.

Théorème 6. — Il existe une correspondance biunivoque $\varphi \to D$ entre les traces continues fidèles maximales φ et les fonctions-poids D. Cette correspondance est définie ainsi : $si \ P_{\mathfrak{M}} \in \mathfrak{m}_{\varphi}, \ D(\mathfrak{M}) = \varphi(P_{\mathfrak{M}}); si \ P_{\mathfrak{M}} \notin \mathfrak{m}_{\varphi}, \ D(\mathfrak{M}) = +\infty$.

⁽⁸⁾ Ce théorème, moins les questions de continuité, a été établi par Godement quand M est de classe finie.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur quelques problèmes d'extremum relatifs aux fonctions analytiques et uniformes sur un domaine doublement connexe. Note de M. Michel Hervé, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Soit, dans le plan de la variable z, un domaine D dont la frontière se compose de deux continus non ponctuels disjoints C_1 , C_2 ; la fonction $z = \Phi(Z)$ représente le disque $|Z| \le 1$ sur la surface universelle de recouvrement de D; on a $\Phi(SZ) \equiv \Phi(Z)$, où S est une substitution hyperbolique définie par

(1)
$$\frac{Z'-\alpha}{Z'-\beta} = \lambda \frac{Z-\alpha}{Z-\beta} \qquad (\lambda > 1),$$

l'angle orienté (à $k\pi$ près) que fait le cercle |Z|=1 avec le cercle $\alpha Z\beta$ au point β sera noté $\varphi(Z)$ ou $\varphi(z)$.

 θ étant un angle défini à $2k\pi$ près, soit $\mathcal{H}[\theta](1)$ la classe des fonctions H(Z) holomorphes sur $|Z| \le 1$ qui vérifient $|H(Z)| \le 1$ et $H(SZ) = e^{-i\theta}H(Z)$: par exemple, le produit de Blaschke

$$(2) \qquad \qquad B(Z_0, Z) \equiv \prod_{n=-\infty}^{n=+\infty} \frac{\overline{S^n Z_0}}{|S^n Z_0|} \frac{S^n Z_0 - Z}{1 - \overline{S^n Z_0} Z}$$

appartient à $\mathcal{H}[-2\varphi(Z_0)]$; la quantité $\sup_{\pi \in \mathcal{H}[0]} |H(Z_0)|$ ne dépend que de θ et $\varphi(Z_0)$; nous la noterons $A[\theta, 2\varphi(Z_0)]$, définissant ainsi une fonction continue

 $A(\theta, \theta')$ des deux arguments θ , θ' (mod 2π).

Cette fonction A fournit deux expressions de la distance de Caratheodory (2) $C(z_1, z_2)$ de deux points z_1, z_2 de D:

(3)
$$\operatorname{th} \mathbf{C}(z_1, z_2) = |\mathbf{B}(\mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2)| \mathbf{A}[2\varphi(z_1), 2\varphi(z_2)] = |\mathbf{B}(\mathbf{Z}_2, \mathbf{Z}_1)| \mathbf{A}[2\varphi(z_2), 2\varphi(z_1)],$$
 d'où résulte

(4)
$$A(\theta, \theta') \equiv A(\theta', \theta).$$

Si d'autre part D est la couronne circulaire R < |z| < R', et \mathcal{F} la classe des fonctions f(z) holomorphes (uniformes) sur D et telles que

$$\varlimsup_{z=\mathbf{R}\,e^{i\psi}}\log|f(z)|\,{\stackrel{\longleftarrow}{=}}\,\mathbf{0},\quad \varlimsup_{z=\mathbf{R}'\,e^{i\psi}}\log|f(z)|\,{\stackrel{\longleftarrow}{=}}\,\mathbf{M},$$

ces fonctions f(z) sont données par

(5)
$$f[\Phi(\mathbf{Z})] = e^{\frac{\gamma \mathbf{M}}{\pi}} \left(\frac{\mathbf{Z} - \alpha}{\mathbf{Z} - \beta} \right)^{\frac{i\mathbf{M}}{\pi}} \mathbf{H}(\mathbf{Z}),$$

⁽¹⁾ Cette classe a été étudiée, par une méthode d'interpolation, par M. M. Heins, Amer. Journal of Math., 62, 1940, p. 91.

⁽²⁾ Math. Annalen, 97, 1927, p. 76.

610 où

$$\gamma = \operatorname{Arg} \frac{Z - \alpha}{Z - \beta}$$
 pour $|z| = R$ et $H \in \mathcal{H} \left[\frac{2\pi M}{\log R' - \log R} \right];$

donc

(6)
$$\sup_{\ell \in \mathcal{F}} \log |f(z_0)| = M \left[\frac{\varphi(z_0)}{\pi} - 1 \right] + \log \Lambda \left[\frac{2\pi M}{\log \frac{R'}{R}}, 2\varphi(z_0) \right].$$

Par suite, pour $\theta \neq 2k\pi$, $\log A(\theta, \theta')$ est fonction strictement convexe de θ' sur $(0,2\pi)$, c'est-à-dire que, pour $\theta \leq \theta'_1 < \theta'_2 < \theta'_3 \leq 2\pi$, on a

$$(7) \qquad (\theta_{3}'-\theta_{1}')\log A(\theta,\,\theta_{2}')+(\theta_{1}'-\theta_{2}')\log A(\theta,\,\theta_{3}')+(\theta_{2}'-\theta_{3}')\log A(\theta,\,\theta_{1}')< o.$$

Les propriétés (4) et (7) permettent de démontrer :

Théorème. — Les fonctions extrémales de la classe $\mathcal{H}[\theta]$, pour lesquelles $|H(Z_0)| = A[\theta, 2\phi(Z_0)]$, sont données par

(8)
$$H(Z) \equiv e^{i\omega} B(Z_1 Z),$$

où Z, est déterminé par

(9)
$$\varphi(\mathbf{Z}_1) \stackrel{\cdot}{=} -\frac{0}{2} \pmod{\pi}, \qquad \left| \frac{\mathbf{Z}_1 - \alpha}{\mathbf{Z}_2 - \beta} \right| = \lambda^{m + \frac{1}{2}} \left| \frac{\mathbf{Z}_0 - \alpha}{\mathbf{Z}_0 - \beta} \right|$$

(m entier); par suite A[θ , $2\varphi(Z_0)$] = $|B(Z_1, Z_0)|$.

On remarque que, si G est la fonction de Green de D,

(10)
$$G(z_1, z_2) = -\log |B(Z_1, Z_2)|.$$

Applications. — 1° Distance de Caratheodory de deux points de D : d'après (3), on a, par exemple,

$$\log \operatorname{th} C(z_1, z_2) = -G(z_1, z_2) - G(z_2, z_3),$$

où z3 est défini sur D par

(12)
$$\varphi(z_1) + \varphi(z_2) = k\pi, \qquad \left| \frac{\mathbf{Z}_3 - \alpha}{\mathbf{Z}_3 - \beta} \right| = \lambda^{m + \frac{1}{2}} \left| \frac{\mathbf{Z}_2 - \alpha}{\mathbf{Z}_2 - \beta} \right|,$$

soit $|z_1 z_3| = RR'$, $z_3/z_2 < o$ si D est la couronne R < |z| < R'.

2° Amélioration du théorème des trois cercles: d'après (6),

(13)
$$\sup_{f \in \mathcal{F}} \log |f(z_0)| = -M \frac{\log |z_0| - \log R}{\log R' - \log R} - G(z_0, \zeta_0)$$
 (3),

où ζ₀ est défini par

$$\frac{\zeta_0}{z_0} <\! o \,, \qquad \log |\, \zeta_0| \equiv M + \log R \Big(mod \, \log \frac{R'}{R} \Big).$$

3º Calcul de la constante de point fixe relative à un point z_0 de D : cette application paraîtra dans une prochaine Note.

⁽³⁾ Résultat obtenu, à l'aide de la formule de Poisson-Jensen-Nevanlinna, par O. Teichmüller, Deutsche Math., 1, 1939, p. 16.

MÉCANIQUE RATIONNELLE. — Sur la discussion des éventualilés dans un système à k contacts avec ou sans frottement. Note (*) de M. François Gallissor, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons de développer les conséquences du théorème général établi dans la Note précédente, en discutant les éventualités : cessations de contact, contacts qui subsistent, roulements, glissements, chocs tangentiels. Nous utilisons les notations de la Note citée ci-dessus.

A l'instant initial, les vitesses sont supposées compatibles avec les liaisons unilatérales.

A. Cas où aucune vitesse tangentielle de glissement n'est nulle. — Au $h^{ ext{ième}}$ contact la vitesse de contingence est $\overrightarrow{\mathbf{W}}_h$ de composantes

 $U_h = \rho_h \cos s_h$, $V_h = \rho_h \sin s_h$, $W_h = 0$ (ρ_h grandeur de la vitesse de glissement)

La réaction de composantes X_h, Y_h, Z_h satisfait à la loi de Coulomb.

$$X_h + f_h \cos_h Z_h = 0$$
, $Y_h + f_h \sin s_h Z_h = 0$ (f_h coefficient de frottement),

les équations donnent

(4)
$$\frac{d\mathbf{W}_h}{dt} + \sum_{i=1}^{k} r_{hi} \mathbf{Z}_i = \varphi_{\mathbf{W}_h} \qquad (h \text{ variant de } i \text{ à } k).$$

Les équations (4) dont les seconds membres ne dépendent pas des éventualités s'interprètent dans un espace auxiliaire E_k , comme étant la décomposition d'un vecteur $\overset{\leftarrow}{\varphi}$ suivant $\overset{\leftarrow}{k}$ vecteurs à indices distincts pris parmi les vecteurs $\overset{\leftarrow}{e_1}$, $\overset{\leftarrow}{e_2}$, ..., $\overset{\leftarrow}{e_k}$ de la base choisie dans E_k , et les vecteurs $\overset{\rightarrow}{R_1}$, $\overset{\rightarrow}{R_2}$, ..., $\overset{\rightarrow}{R_k}$ définis par les coefficients de la matrice $||r_{hj}||$. L'espace E_k est donc cloisonné en 2^k régions correspondant aux 2^k éventualités possibles, la cessation du $h^{\text{lème}}$ contact se traduisant par $dW_h/dt > 0$, $Z_h = 0$, son maintien par $dW_h/dt = 0$, $Z_h > 0$.

Si l'on considère la forme quadratique Ψ ayant pour coefficients les éléments de la matrice $||r_{hj} + r_{jh}||$, on obtient les résultats suivants :

1° Si Ψ est définie négative dans E_k : à des conditions initiales données correspond un mouvement bien déterminé et un seul, même si φ est sur une des frontières cloisonnant E_k .

2° Si Ψ n'est pas définie négative dans E_k : soit p le nombre des carrés positifs de sa décomposition. Il n'y a plus exclusion des éventualités. On peut trouver une région au moins où 2^r éventualités sont simultanément admissibles, et il existe au moins une région où aucune éventualité n'est admissible (Parodoxe de Painlevé) (4).

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ PAINLEVÉ, Leçons sur le frottement. Paris, 1895, p. 17, 36 et 83.

On peut démontrer alors qu'il existe un phénomène de chocs tangentiels caractérisé par $\Psi > 0$. Les cas où le paradoxe de Painlevé se présente sont donc caractérisés par $\Psi > 0$.

B. Cas où certaines vitesses tangentielles de glissement sont nulles. — Les angles s_h caractérisant les directions de glissement naissant, où les directions des composantes tangentielles des réactions ne sont pas déterminées indépendamment des hypothèses faites sur la nature du mouvement. D'où difficultés d'énoncer des résultats aussi généraux que dans le cas A.

THÉORIE DES OSCILLATIONS. — Détermination des solutions périodiques stables de certaines équations différentielles quasi harmoniques. Note (*) de M. Théophile Got, présentée par M. Émile Barrillon.

Ces équations sont de la forme

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -x + \mu P\left(x, \frac{dx}{dt}\right),$$

où μ est positif et beaucoup plus petit que l'unité; P est un polynome, et l'on suppose que l'équation ne change pas par le changement de x en -x.

L'équation (1) équivaut au système

(2)
$$\frac{dx}{y} = \frac{dy}{-x + \mu P(x, y)} = dt.$$

D'après les Mémoires fondamentaux de Poincaré sur les équations différentielles, si le coefficient de y dans P est positif, il y a dans le plan (x, y), pour μ suffisamment petit, un foyer instable à l'origine, et il peut exister alors un cycle limite, auquel correspond une solution périodique stable de l'équation (1).

M. Andronow (¹) a le premier remarqué qu'il y a là la base d'une détermination rigoureuse de la solution, mais il n'a pas développé cette idée, et l'on en est resté jusqu'ici aux méthodes non rigoureuses de Kryloff et de Bogoliuboff qui ne permettent pas d'apprécier avec certitude le degré d'approximation obtenu.

La difficulté provient essentiellement du fait que la période est une fonction inconnue de μ .

Or, le changement de variables

(3)
$$x = \rho \sin \theta, \quad y = \rho \cos \theta$$

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 189, 1929, p. 559.

transforme le système (2) en

(4)
$$\frac{d\rho}{\mu\cos\theta P(\rho\sin\theta, \rho\cos\theta)} = \frac{d\theta}{1 - \mu\frac{\sin\theta}{\rho}P(\rho\sin\theta, \rho\cos\theta)} = dt,$$

et, puisque il est invariant par le changement de θ en $\theta + \pi$, ρ est de la forme

(5)
$$\rho = \rho_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \mu^n \rho_n(0),$$

où ρ_0 est une constante et les ρ_n des fonctions de période π .

La première des équations (4) permet la détermination de ρ_0 et des ρ_n successifs par récurrence, et le développement (5) converge pour μ suffisamment petit.

On a ensuite

(6)
$$dt = \frac{\rho \cos \theta \, d\theta + \sin \theta \, d\rho}{\rho \cos \theta},$$

d'où

(7)
$$t = \theta + \int_0^0 \frac{1}{\rho} \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \frac{d\rho}{d\theta} d\theta = \theta + \sum_{n=1}^\infty \mu^n t_n(\theta).$$

La période T de x est

(8)
$$T = 2\pi + \sum_{n=1}^{\infty} \mu^{n} [t_{n}(2\pi) - t_{n}(0)],$$

et l'amplitude

(9)
$$A = 2 \left[\rho_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \mu^n \rho_n \left(\frac{\pi}{2} \right) \right]$$

Une équation importante du type précédent est celle de Van der Pol

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -x + \mu(1-x^2)\frac{dx}{dt}.$$

Le calcul indiqué plus haut donne

(11)
$$\rho^{2} = 4 + \mu(2\sin 2\theta + \sin 4\theta) + \frac{\mu^{2}}{24}(9 + 18\cos 2\theta + 6\cos 4\theta - 10\cos 6\theta - 6\cos 8\theta) + \frac{\mu^{3}}{24^{2}}(-48\sin 2\theta + 15\sin 4\theta + 184\sin 6\theta + 111\sin 8\theta - 60\sin 10\theta - 45\sin 12\theta) + \dots$$

au quatrième ordre près, et au même ordre près

(12)
$$t = \theta + \frac{\mu}{8}(-1 + 2\cos 2\theta - \cos 4\theta) + \frac{\mu^2}{384}(24\theta - 48\sin 2\theta + 12\sin 4\theta + 16\sin 6\theta - 9\sin 8\theta) + \frac{\mu^3}{6144}(17 - 32\cos 2\theta - 16\cos 4\theta + 60\sin 6\theta - 19\cos 8\theta - 20\cos 10\theta + 10\cos 12\theta) + \dots$$

D'où l'on déduit, toujours au même ordre près, la demi-amplitude

(13)
$$\frac{A}{2} = 2 + \frac{\mu^2}{96},$$

et la période

$$(14) \qquad \qquad T = 2\pi \left(1 + \frac{\mu^2}{16}\right),$$

valeur déjà donnée par Kryloff, mais par une méthode non rigoureuse.

Borne supérieure de l'erreur. — Pour que ρ^2 reste compris entre $4-\varepsilon$ et $4+\varepsilon$, il suffit que μ soit inférieur à $\varepsilon/(4+\varepsilon)$, et l'erreur commise en arrêtant le développement au $(n+1)^{\text{tême}}$ terme est inférieure en valeur absolue à $\varepsilon^{n+1}/(4+\varepsilon)^n$.

RHÉOLOGIE. — Écoulement des corps plastiques. Note (*) de M. Fernand Charron, présentée par M. Joseph Pérès.

Certains corps à la fois visqueux et plastiques, très facilement déformables, tels que par exemple les graisses lubrifiantes ont été déjà étudiés relativement aux efforts internes développés par le mouvement (¹). Si nous nous limitons à un mouvement par couches parallèles au plan des xy, mobiles suivant ox avec une vitesse u, l'effort X par unité de surface serait de la forme $X = f + \eta \partial u/\partial z$, f étant un coefficient analogue à un frottement et η un coefficient de viscosité qui intervient seulement après le démarrage, lorsque X est supérieur à f.

Les corps répondant à une telle loi d'efforts internes sont appelés plastiques idéaux; mais d'autres plastiques répondent à des lois d'efforts moins simples.

La présence de ce coefficient f accroît notablement la complexité des problèmes d'écoulement. Ainsi lorsqu'un tel corps s'écoule sous pression dans un tube de rayon r_0 , il existe un gradient de pression p_0 au-dessous duquel le corps reste en repos, lorsque

$$\pi r_0^2 p_0 \leq 2\pi r_0 f; \quad r_0 p_0 \leq 2f,$$

à partir de cette valeur p_0 , si le gradient de pression augmente, il existe toujours un cylindre central qui se déplace en bloc, dont le rayon r_4 est tel que

$$\pi r_1^2 p \leq 2\pi r_1 f; \qquad r_1 p \leq 2f,$$

et la vitesse u des couches croît à partir de la périphérie jusqu'au rayon r_i où elle est maxima, puis reste constante jusqu'au centre. Le phénomène est parfaitement visible sous pression assez forte. On voit dans le tube un noyau

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ On trouvera une bibliographie très complète de ces questions dans le livre Viscosimetry de Merrington, Londres.

central s'avancer en bloc avec une vitesse maxima et dépasser les couches adjacentes.

L'expression du débit total n'est pas simple; pour le calculer il faut déterminer la vitesse u des couches concentriques en fonction de r. En étudiant la répartition des forces de pression, de frottement et de viscosité sur un élément annulaire compris entre les rayons r_1 et r+dr, suivant une marche analogue au calcul classique relatif aux liquides, on trouve

$$u = \frac{r_0 - r}{\tau_t} \left[\frac{p}{\gamma_t} (r_0 + r) - f \right].$$

Mais le frottement impose des conditions spéciales comme dans tous les phénomènes où il est présent. Cette formule n'est valable que depuis $r=r_0$ jusqu'à $r=r_4=2f/p$ où la vitesse u_1 devient maxima. A partir de r_1 jusqu'à r=0 la vitesse reste égale à u_1 .

Pour calculer le débit il faut former l'intégrale $\int_{r_i}^{r_0} u$. $2\pi r dr$ et y ajouter le

débit du noyau central $\pi r_i^2 u_i$. On trouve ainsi tous les calculs effectués

$$D = \frac{\Pi}{\eta} (r_0 - r_1)^2 \left[\frac{p}{4} r_1^2 + \frac{p}{8} (r_0 + r_1)^2 - \frac{f}{3} (r_0 + 2r_1) \right].$$

Expression peu propre aux vérifications expérimentales, mais qui se simplifie beaucoup si l'on se propose d'étudier le débit au voisinage de la pression de décollage p_0 . Nous écrivons $p = p_0 + \Delta p$, Δp restant toujours assez petit par rapport à p_0 . Dans ces conditions le noyau central emplit presque tout le tube et r_4 peut être confondu avec r_0 dans les termes où ces deux valeurs n'interviennent pas par leur différence.

Pour calculer $r_0 - r_1$ il convient d'observer que le gradient de pression correspondant à la limite du décollage est $p_0 = 2f/r_0$. Si maintenant la pression devient $p_0 + \Delta p$, le rayon r_1 du cylindre central glissant en bloc est relié à la pression par la relation $p_0 + \Delta p = 2f/r_1$. En combinant ces deux relations on trouve $r_0 - r_1 = \Delta p \cdot r_0/p_0$ et définitivement pour débit simplifié

$$D = \frac{\Pi r_0^4}{4n} \frac{\overline{\Delta p}^2}{p_0};$$

à partir de p_0 le débit est proportionnel au carré de l'excès de pression et en raison inverse de η . La mesure de p_0 d'une part et du débit au voisinage de p_0 d'autre part permettent de déterminer les deux coefficients f et η .

Après avoir ainsi vérifié expérimentalement la validité de la loi des efforts et l'existence des deux coefficients f et η , nous nous proposons d'aborder l'étude du comportement de ces deux coefficients à haute pression; des travaux antérieurs nous ayant conduit à l'élaboration d'un matériel expérimental adapté à ces recherches.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — Prise de pression peu sensible à l'orientation et au nombre de Reynolds. Note (*) de M. André Fauquet, présentée par M. Maurice Roy.

L'anémoclinomètre (1) est un anémomètre à sonde sphérique qui permet, grâce à des mesures de pression, de déterminer dans un courant fluide le vecteur vitesse et la pression statique p_0 . Il est utilisable seulement dans l'intervalle de nombres de Reynolds de 2000 à 20000; son exécution, comportant le perçage d'un grand nombre de trous, ne permet guère un diamètre de sphère inférieur à 30^{mm} ; sa vitesse maximum d'emploi est alors environ 100 m/sec en air type. Pour l'analyse fine d'un écoulement, ou pour la mesure de plus grandes vitesses, des diamètres plus petits sont nécessaires.

La sphère de l'anémoclinomètre comporte une prise de pression de référence et une prise de pression totale (²)(³), indépendantes de l'orientation, et quatre trous à $\alpha=45^{\circ}$ du pôle avant (*) pour déterminer l'incidence et le dérapage. Nous simplifions la prise de pression de référence: au lieu de 164 trous débouchant dans une chambre, nous en perçons huit et nous supprimons la chambre, ce qui permet la construction en une pièce au lieu de deux: d'où la réalisation possible de diamètres de l'ordre de 10 mm et la mesure de vitesses de l'ordre de 200 m/sec. Il se trouve en même temps que la nouvelle pression de référence est plus voisine de la pression statique que l'ancienne.

Dans l'écoulement irrotationnel autour d'une sphère, la moyenne p_{im} de la pression sur un cercle d'angle polaire α est, pour une inclinaison j entre le vent relatif au loin et l'axe du cercle,

$$p_{im}=p_0+q\left\{1-\frac{9}{4}\left[1-\cos^2\alpha+\left(1-\frac{3}{2}\sin^2\alpha\right)\sin^2j\right]\right\},$$

q étant la pression dynamique au loin; p_{im} est donc indépendant de j pour $\sin^2 \alpha = 2/3$, soit $\alpha \# 54^{\circ}, 7$; dans ce cas, $(p_{im} - p_0)/q = -0.5$.

Nous utilisons les distributions de la pression sur une sphère réelle données par Fage (5), et nos propres mesures faites sur une sphère à hampe de très petit diamètre. Nous calculons la moyenne p_{m} des pressions en n trous équidistants sur un cercle d'angle α , avec n=2, 4, 8. Soit ε l'oscillation

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ J. Kampé de Fériet, A. Martinot-Lagarde et G. Rollin, Comptes rendus, 207, 1938, p. 772.

⁽²⁾ H. Peters, Druckmessung, in Handbuch der Experimental Physik, IV, 1, Leipzig, 1931, p. 499.

⁽³⁾ A. MARTINOT-LAGARDE, Comptes rendus, 198, 1934, p. 709.

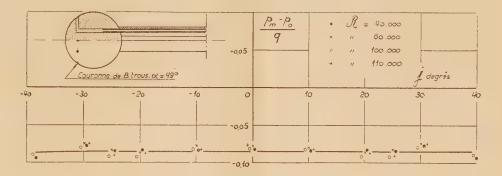
⁽⁴⁾ B. G. VAN DER HEGGE ZIJNEN, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 5° série, 32, 1929, p. 658-663.

⁽⁵⁾ B. A. R. C. (Report and Memoranda, no 1766, 1936.)

de $K_p = (p_m - p_0)/q$ quand j varie de 0° à 30°; pour n = 8, nous trouvons que ε est très petit pour trois valeurs de α : 47°,5, 81° et 130°. Nous choisissons la position amont, où la distribution de la pression dépend le moins du nombre de Reynolds et où K_p est le plus voisin de zéro: $K_p = -0.05$ (au lieu de -0.40 sur l'anémoclinomètre initial).

Pour obtenir une moyenne de pressions, on ne peut remplacer les trous par une fente circulaire, à cause des courants non radiaux qui se produisent; il faut réunir les trous à une chambre par des tuyaux assez longs et fins pour que l'écoulement y soit laminaire et l'énergie cinétique négligeable (6). Tuyaux et chambre forment un dispositif à part, dit moyenneur.

Sur une sphère de 30^{mm} , à hampe de 12^{mm} , et avec le moyenneur, nous avons obtenu ε le plus petit pour $\alpha = 49^{\circ}$. D'après la figure, qui donne K_{ρ} en fonction de j, on a $\varepsilon = 0$, 02 et $K_{\rho} = -0$, 085 pour $-40^{\circ} < j < +40^{\circ}$ et $\mathcal{R} < 110$ 000.



Sur l'anémoclinomètre, l'angle optimum est $\alpha = 49^{\circ}$ pour lequel $\epsilon = 0.02$ et $K_p = -0.04$ pour $-25^{\circ} < j < +25^{\circ}$ et $\mathcal{R} < 110000$.

De façon analogue, pour une sonde cylindrosphérique, α optimum vaut 53°: on obtient $\epsilon = 0,02$ et $K_p = -0,26$ pour $-30^{\circ} < j < +30^{\circ}$ et $\mathcal{R} < 110$ 000.

Une couronne de trous analogue pourrait sans doute être réalisée au nez d'un fuselage d'avion pour mesurer la pression.

HYDRAULIQUE. — Calcul des réseaux maillés par utilisation de réseaux différentiels. Note de M. Charles Dubin, présentée par M. Émile-Georges Barrillon.

Le calcul des réseaux maillés conduit à la résolution d'un grand nombre d'équations simultanées.

Lorsqu'il s'agit de transports d'électricité, la forme linéaire de la loi d'écoulement rend possible la construction, à une échelle donnée, d'un réséau homologue du réseau à calculer et l'obtention des résultats par mesures d'intensité ou de potentiel sur un modèle.

⁽⁶⁾ Kiel, Luftfahrtforschung, 15, décembre 1938.

Lorsqu'il s'agit de transports de liquides ou de gaz, la loi d'écoulement n'étant plus linéaire, il n'est pas possible de fixer une homologie entre un modèle électrique et le réseau à calculer.

Soit $U_J - U_K = f(Q_{JK})$ la loi d'écoulement liant une fonction caractérisant l'état U du fluide aux deux nœuds J et K et le débit Q_{JK} dans le conducteur JK.

Cet état U sera par la suite désigné sous le nom de potentiel.

Pour tout état du réseau en régime permanent (état caractérisé par des valeurs des U_J et Q_{JK} compatibles entre elles) nous définissons comme suit un réseau différentiel:

Ce réseau a pour potentiel les dU du réseau donné et pour débits les dQ compatibles avec ces dU.

La différentiation des équations d'écoulement montre que : le réseau différentiel est homologue à un réseau à loi d'écoulement linéaire dont les tronçons auraient pour résistance $f'(Q_{JR})$, dérivée du potentiel par rapport au débit.

On peut donc établir un modèle électrique du réseau différentiel. Le calcul d'un réseau de distribution pour un fluide quelconque est ainsi ramené à une suite de mesures sur modèles électriques, modèles pour lesquels l'appareillage est depuis longtemps connu et utilisé par les laboratoires d'étude des producteurs d'électricité.

La méthode du réseau différentiel que nous avons imaginée et expérimentée pour les distributions d'eau s'applique également aux réseaux de distribution de gaz.

THÉORIE DE LA RELATIVITÉ. — Théorème d'existence pour les équations de la gravitation einsteinienne dans le cas non analytique. Note (*) de M^{me} Yvonne Fourès-Bruhat, présentée par M. Jacques Hadamard.

Je me propose de résoudre le problème de Cauchy pour le système $R_{\alpha\beta} = 0$ dans le cas non analytique : on sait qu'un théorème d'unicité valable dans le même cas a été donné par Stellmacher (¹). La surface (S) portant les données de Cauchy sera supposée orientée dans l'espace. Si (S) est représentée par $x^a = 0$, je suppose de plus que les données de Cauchy satisfont sur (S) aux conditions d'isothermie :

$$\frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial}{\partial x^{\lambda}} \left(\sqrt{-g} g^{\lambda \mu} \right) = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial x^{\lambda}} \left[\frac{1}{\sqrt{-g}} \frac{\partial}{\partial x^{\lambda}} \left(\sqrt{-g} g^{\lambda \mu} \right) \right] = 0 \qquad \text{pour} \quad x^{i} = 0$$

et je recherche les solutions du système d'Einstein écrit en coordonnées isothermes : le théorème d'unicité permet de montrer que de telles solutions satisfont effectivement aux conditions d'isothermie, donc au système $R_{\alpha\beta} = 0$.

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ Math. Ann., 1938, p. 136-152.

1. Ce problème est un cas particulier du suivant : problème de Cauchy pour le système :

(1)
$$A^{\lambda\mu} \frac{\partial^2 W_S}{\partial x^{\lambda} \partial x^{\mu}} + f_S = 0,$$

où $A^{\lambda\mu}$ et f_s ne dépendent que des W_s et de leurs dérivées premières. On aura le problème relativiste en posant $W_s = g_{\alpha\beta}$.

Les données de Cauchy sont :

$$\mathbf{W}_{\mathbf{S}}(x^i, \mathbf{o}) = \varphi_{\mathbf{S}}(x^i), \qquad \frac{\partial \mathbf{W}_{\mathbf{S}}}{\partial x^i}(x^i, \mathbf{o}) = \psi_{\mathbf{S}}(x^i).$$

Sur le système (1) et les données de Cauchy je ferai les hypothèses suivantes :

1° φ_s et ψ_s possèdent des dérivées partielles continues jusqu'aux ordres respectivement 6 et 5.

2° Il existe sur (S) un point où, pour les données de Cauchy adoptées, les équations (1) sont du type simplement hyperbolique.

3° Au voisinage de ce point les $A^{\lambda\mu}$ et f_s possèdent des dérivées partielles continues jusqu'au 5° ordre.

On posera

$$\frac{\partial \mathbf{W}_{\mathrm{S}}}{\partial x^{\lambda}} = \mathbf{W}_{\mathrm{S}\lambda}, \qquad \dots, \qquad \frac{\partial^{5} \mathbf{W}_{\mathrm{S}}}{\partial x^{\lambda} \partial x^{\mu} \partial x^{\nu} \partial x^{\xi} \partial x^{\omega}} = \mathbf{W}_{\mathrm{S}\lambda\mu\nu\xi\omega} = u_{s},$$

$$p_{1}^{0} = \sin \lambda_{2} \cos \lambda_{3}, \qquad p_{2}^{0} = \sin \lambda_{2} \sin \lambda_{3}, \qquad p_{3}^{0} = \cos \lambda_{2},$$

et l'on désignera par $a_{\alpha\beta}^{\alpha}$ et $a_{\alpha\beta}^{\alpha\beta}$ les coefficients de deux formes adjointes définies par $\Lambda^{\lambda\mu}(x_{\alpha\beta}^{\alpha}) X_{\lambda} X_{\alpha\beta} = -(a_{\alpha\beta}^{\alpha} X_{\alpha})^{2} + (a_{\beta}^{\alpha} X_{\alpha})^{2}.$

2. J'ai pu montrer que sous ces hypothèses toute solution 7 fois différentiable des équations (1) est nécessairement solution d'un système d'équations intégrales qui se subdivisent en trois groupes ayant respectivement au premier membre :

1° Ws et leurs dérivées jusqu'au quatrième ordre, soit :

$$egin{aligned} \mathrm{W}_{\mathrm{S}}(x^{lpha}) = & \int_{0}^{x^{i}} \mathrm{W}_{\mathrm{S}i}(x^{l},\,t)\,dt + \mathrm{W}_{\mathrm{S}}(x^{l},\,\mathrm{o}), \qquad \ldots, \ & \mathrm{W}_{\mathrm{S}lpha}\dot{eta}_{\gamma\delta}(x^{lpha}) = & \int_{0}^{x^{i}} \mathrm{W}_{\mathrm{S}lpha}eta_{\gamma\delta_{t}}(x^{l},\,t)\,dt + \mathrm{W}_{\mathrm{S}lpha}eta_{\gamma\delta}(x^{l},\,\mathrm{o}). \end{aligned}$$

 2° a. Des quantités définissant le conoïde caractéristique de sommet $M^{\circ}(x_{\circ}^{\alpha})$ et leurs dérivées par rapport aux p_{i}° , soit :

$$\begin{split} x^{i} &= x^{i}_{0} + \int_{v_{0}^{i}}^{v} \mathbf{T}^{i} dx^{i}, \qquad p_{i} = p_{i}^{0} + \int_{v_{0}^{i}}^{v} \mathbf{R}_{i} dx^{i}; \\ y^{i}_{j} &= \int_{x_{0}^{i}}^{x^{i}} \mathbf{T}^{i}_{j} dx^{i}, \qquad y^{i}_{jh} = \int_{x_{0}^{i}}^{x^{i}} \mathbf{T}^{i}_{jh} dx^{i}, \qquad y^{i}_{jhk} = \int_{x_{0}^{i}}^{x^{i}} \mathbf{T}^{i}_{jhk} dx^{i}; \\ z^{i}_{j} &= \int_{x_{0}^{i}}^{x^{i}} \mathbf{R}^{i}_{j} dx^{i} + \delta^{i}_{j}, \qquad z^{i}_{jh} = \int_{x_{0}^{i}}^{x^{i}} \mathbf{R}^{i}_{jh} dx^{i}, \qquad z^{i}_{jhk} = \int_{x_{0}^{i}}^{x^{i}} \mathbf{R}^{i}_{jhk} dx^{i}; \end{split}$$

où $T^i, R_i, \ldots, T^i_{jhk}, R^i_{jhk}$ sont des fractions rationnelles des $A^{\lambda\mu}$, de leurs dérivées partielles jusqu'au quatrième ordre, des $a^0_{\alpha\beta}$ et des fonctions précédentes W, p, γ, z .

b. Des fonctions auxiliaires $\omega_s^r = \sigma_s^r / \sigma$ [où σ devient infini comme $(x^4 - x_0^4)^{-4}$]

et leurs dérivées par rapport aux p_i^0 , soit

$$\omega_s^r = \int_{x_0^4}^{x^3} \mathrm{V}_s^r \, dx^s + \delta_s^r, \qquad \omega_{si}^r = \int_{x_0^4}^{x^3} \mathrm{V}_{si}^r dx^s, \qquad \omega_{sij}^r = \int_{x_0^4}^{x^3} \mathrm{V}_{sij}^r \, dx^s,$$

où V_s^r , V_{si}^r , V_{sij}^r sont des fractions rationnelles des $A^{\lambda\mu}$, f_s et leurs dérivées partielles jusqu'au quatrième ordre et des fonctions ω , p, γ , z et ω .

3º Les dérivées cinquième u_s des w_s , soit

$$u_s(x_0^{lpha}) = \int_{x_0^{lpha}}^0 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (\sigma_s^r f_r + u_r \mathcal{L}_s^r) \, \Delta \, dx^4 \, d\lambda_2 \, d\lambda_3 + \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [\, \mathcal{E}_s^i \, \Delta p_i \,]_{x_0^i = 0} \, d\lambda_2 \, d\lambda_3 \, ,$$

 f_r , \mathbf{L}_s^r et \mathbf{E}_s^t sont des polynomes des $\mathbf{A}^{\lambda\mu}$ et f_s et de leurs dérivées partielles jusqu'au cinquième ordre, des fonctions \mathbf{W} , p, y, z, ω , de σ et de ses dérivées jusqu'au deuxième ordre. \mathbf{E}_s^t contient de plus les données de Cauchy et leurs dérivées partielles jusqu'aux sixième et cinquième ordre. Δ est un déterminant qui s'annule au sommet \mathbf{M}^0 du conoïde caractéristique.

Ce troisième groupe d'équations est l'extension à notre problème de la formule de Kirchhoff et découle des travaux de M. Hadamard. La méthode utilisée est une généralisation d'une méthode donnée par Sobolev (²) et Christianovich (³).

Nous montrerons ailleurs que le système d'équations intégrales obtenu admet une solution qui est effectivement solution des équations (1).

ASTRONOMIE. — Sur l'influence de l'attraction luni-solaire et de la variation du rayon terrestre sur la rotation de la Terre. Note de M. NICOLAS STOXKO, présentée par M. André Danjon.

L'étude des horloges à quartz et des pendules à balancier nous a permis de déterminer une variation saisonnière dans la vitesse de rotation journalière de la Terre autour de son axe. Une partie de cette variation peut être expliquée par l'attraction luni-solaire.

Si W est le potentiel d'attraction luni-solaire, nous avons pour la variation de la vitesse de rotation de la Terre

$$\delta T: T = -2 kg^{-1} r^{-1} W_p$$

où k est une constante qui dépend de l'élasticité de la Terre (k=0,27),

⁽²⁾ Recueil Mathématique, I, 1936.

⁽³⁾ Math. Sbornik, II, 1937.

g la pesanteur, r le rayon de la Terre et \mathbf{W}_p la valeur de \mathbf{W} au pôle terrestre.

Dans un lieu donné les pendules à balancier sont, de plus, influencées par la variation de la pesanteur. Cette influence se traduit par l'expression suivante

$$\delta t/t = (1 + h - 1,5k) g^{-1} r^{-1} W,$$

où h est une deuxième constante qui dépend de l'élasticité de la Terre (h = 0, 60).

En conservant seulement les termes semi-mensuel et semi-annuel de l'attraction luni-solaire, nous avons

(1)
$$(\delta \Gamma; \Gamma) 10^3 = (0^s, 323 + 0^s, 128 \cos \Omega) \cos 2\mathcal{L} + 0^s, 143 \cos 2\alpha$$

 $(\delta t; t) 10^3 = [-(0^s, 714 + 0^s, 283 \cos \Omega) \cos 2\mathcal{L} - 0^s, 317 \cos 2\alpha] \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2 \varphi\right),$

où Ω est la longitude du nœud ascendant et \mathcal{L} la longitude de la Lune, α l'ascension droite du Soleil et φ la latitude du lieu.

La correction qu'il faut appliquer à la marche de l'horloge à quartz déterminée par les observations astronomiques pour la ramener à la marche régulière est égale à $\partial T/T$, tandis qu'il faut appliquer la correction suivante à la marche de la pendule

$$\begin{array}{l} (2) \left(\frac{\delta \mathbf{T}}{\mathbf{T}} - \frac{\delta t}{t} \right) \mathbf{10^3} \!=\! \left[(\mathbf{1^s}, \mathbf{037} + \mathbf{0^s}, 4\mathbf{11} \cos \Omega) - (\mathbf{1^s}, \mathbf{071} + \mathbf{0^s}, 424 \cos \Omega) \cos^2 \varphi \right] \cos 2\mathcal{L} \\ + (\mathbf{0^s}, 46\mathbf{0} - \mathbf{0^s}, 476 \cos^2 \varphi) \cos 2\alpha. \end{array}$$

La discussion des résultats de 5 années (1934-1937 et 1946-1947) nous a donné, pour les horloges à quartz et pour les pendules à balancier

(3)
$$(\delta T:T) 10^3 = 1^s, 180 \cos(\alpha + 1^h 16^m) + 0^s, 187 \cos(\alpha - 0^h 10^m)$$

(4)
$$\left(\frac{\delta T}{T} - \frac{\delta t}{t}\right) 10^3 = 0^s, 908 \cos{(\alpha + 2^h 7^m)} + 0^s 392 \cos{2(\alpha + 0^h 57^m)}.$$

On remarque, en comparant les expressions (1) et (2) avec (3) et (4) que la majeure partie du terme semi-annuel peut être expliquée par l'influence de l'attraction luni-solaire.

De plus, le terme semi-mensuel lunaire peut changer l'amplitude du terme semi-annuel de 0°,025.10⁻³ pour la rotation de la Terre et les horloges à quartz et de 0°,044.10⁻³ pour les pendules à balancier à cause de la méthode de calcul employée.

Une partie du terme annuel peut être expliquée par la variation du rayon de la Terre. On peut écrire

$$\partial r/r = \beta (\partial T; T),$$

où $\beta = 0.5$, si la Terre tout entière participe à cette variation et si la variation de la rotation de la Terre est imputable à la seule variation du rayon terrestre. Si la couche extérieure de la Terre (jusqu'à une profondeur de 100^{km}) participe seule à la variation du rayon, le coefficient $\beta = 20$. La variation de la pesan-

teur, en tenant compte de l'élasticité de la Terre, est égale à

$$\frac{\delta g}{g} = -2 \frac{1 + h - 1, 5k}{h} \frac{\delta r}{r}$$

et la variation de la marche de pendule sous l'influence de cette variation de g sera égale à

 $\delta t/t = 2(dr/r) = 2\beta(\delta T/T),$

étant donné que (1+h-1,5k)/h=2.

Par conséquent, la correction qu'il faut ajouter à la marche d'une pendule à cause de l'irrégularité de la rotation de la Terre et de la variation du rayon sera

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\mathbf{T}} - \frac{\partial t}{t} = (1 - 2\beta) \frac{\partial \mathbf{T}}{\mathbf{T}}.$$

En tenant compte de (3) et (4), nous trouvons $\beta < r/8$, c'est-à-dire que même si la Terre tout entière participe à la variation du rayon, cette variation ne peut expliquer qu'un quart du terme annuel de rotation de la Terre. Le reste pourrait être expliqué par la variation des conditions météorologiques.

La variation du niveau du sol peut être exprimée en partant de (3) et (4) par la formule suivante

$$\Delta H = 13 \cos(\alpha - I^h) - 9 \cos 2(\alpha + o^h I 4^m) mm$$

en tenant compte que

$$\Delta H = (\partial t/t).36,9^{\text{mm}}.$$

Cette variation saisonnière du niveau du sol pourrait expliquer les erreurs des nivellements modernes (1).

ASTROPHYSIQUE. — Une Nova dans la constellation du Lézard. Note de M. Charles Bertaud, présentée par M. André Danjon.

La comparaison d'un cliché photographique pris le 23 janvier 1950, entre 19^b23^m et 19^b43^m T. U., avec un autre cliché posé sur la même région du ciel le 22 janvier 1947, m'a permis de découvrir une nova ayant atteint la visibilité à l'œil nu. Elle se trouve dans la constellation du Lézard à proximité de Céphée et de Cassiopée, à la position approchée

Elle est voisine du plan galactique avec les coordonnées galactiques suivantes :

$$\lambda = 73^{\circ}, 1, \quad \beta = -5^{\circ}, 5.$$

⁽¹⁾ J. Vignal, Comptes rendus, 208, 1939, p. 635.

Elle portera le nom de Nova Lacertæ 1950. C'est une circumpolaire observable le soir et le matin, deux heures avant l'aube.

Cette nova a pu être prise en observation le soir même et, dans la nuit du 24 au 25 janvier, des clichés en ont été obtenus à 35 minutes, 1 heure et 9 heures d'intervalle. Ils n'ont montré qu'une légère diminution d'éclat. Des photographies d'une région voisine avaient été prises antérieurement dans le but d'étudier une variable nouvelle que je venais de signaler dans le Cygne (1). J'ai retrouvé la nova déjà très brillante sur le bord de l'une d'elles, celle du 22 janvier 1950 à 18^h30^m T. U. La plaque précédente avait été obtenue le 7 janvier et les observations avaient ensuite été interrompues à cause du mauvais temps. Elle ne montrait pas la nova. L'apparition de cette dernière a donc eu lieu entre le 7 et le 22 janvier, sans qu'il soit possible de préciser davantage avec les plaques de notre collection.

Du 22 janvier au 8 février 1950, 20 clichés ont été obtenus avec trois instruments différents. Ceux du Triplet Zeiss (O = 17cm, F = 120cm) ont été mesurés par M. F. Baldet et moi-même et les magnitudes photographiques déterminées par la méthode des diamètres. Nous avons utilisé provisoirement comme magnitudes des quatre étoiles de référence, celles qui figurent dans le Henry Draper Catalogue (HDC). Nous nous proposons de donner ultérieurement les magnitudes définitives par comparaison avec une séquence internationale. Les résultats sont les suivants :

MAGNITUDES PHOTOGRAPHIQUES.

Étoiles de comparaison.

Nº HDC.	,	m_{pg} .	N° HDC.	m_{pg} .
216 057		6,03	216 394	
215 869		6,77		

Magnitudes de Nova Lacertæ 1950.

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$									
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	D	ate.	T. U.	$m_{ ho g}.$	D	ate.		T. U.	m_{pg} •
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1950	Janvier	 22,77	5,9 a	1950	Janvie	r	25,79	6,39 b
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		»	 23,81	6,09		>>		25,81	6,36 b
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		>>	 24,77	6,15		>>		26,77	6,33 b
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$))	 24,79	6,14		>>		26,78	6,3o <i>b</i>
Date. T. U. m_{pg} . 1950 Janvier 29,26 6,29 30,23 6,32		>>	 24,83	6,17))		27,22	6,24c
1950 Janvier $29,26 - 6,\frac{29}{29}$		>>	 25,21	6,29))		28,81	6,08
» 30,23, 6,32			1	Date.	T. U.	m_{pg} .			
			1950	Janvier	29,26	6,29			
1950 Février 7,24 7,00 b))	30,23	6,32			
			1950	Février	7,24	7,00	b		

8,77

7,50

a, Bord de plaque; b, Lune; c, Brume.

⁽¹⁾ Circ. Union Astronom. Intern., nº 1253, 20 janvier 1950.

Les étoiles HDC 215869 et 216394 sont très proches de la nova et de type A. La nova, qui était blanche au début des observations, est devenue nettement rougeâtre par rapport à ces deux étoiles. Le déclin a été continuel du 22 au 26 janvier de 5^m,9 à 6^m,4. Après une légère recrudescence d'éclat qui a duré deux jours, le déclin a repris. A ce moment nos observations ont été moins continues par suite du mauvais temps. Les dernières montrent pourtant que la nova a faibli de 1,6 magnitude en 17 jours. Quoique un peu plus rapide, elle s'apparente aux novæ dites moyennes, intermédiaires entre les novæ rapides et les novæ lentes typiques. La présence de la Lune et les conditions atmosphériques ne m'ont pas permis d'obtenir de spectre au prisme objectif de 10^{cm} d'ouverture. Des spectrogrammes obtenus aux Observatoires de Stockholm (²) et de Haute-Provence montrent plusieurs séries de raies d'absorption bordant de larges émissions et les raies interstellaires H et K.

La constellation du Lézard a déjà fourni deux novæ, l'une en 1910 et l'autre en 1936, toutes deux novæ rapides. Elles ont atteint respectivement les magnitudes 4,3 et 2,0 à leur maximum avec des amplitudes de 10 et 13 grandeurs.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur le calcul de la probabilité de désintégration d'un noyau par capture d'électrons. Note (*) de M^{me} PIERRETTE BENOIST-GUEUTAL, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsqu'on calcule habituellement la probabilité pour qu'un noyau de charge Z se transforme en l'isobare de charge Z-1 par capture d'un électron périphérique dans un état n, on suppose implicitement que le cortège n'est pas modifié lors du processus et que les états quantiques individuels occupés par les électrons non capturés sont les mêmes dans l'état initial et dans l'état final. Cependant la non-orthogonalité des niveaux électroniques des éléments Z et Z-1 entraîne une certaine probabilité non nulle de trouver les électrons non capturés dans des états finaux différents des états initiaux (1).

La probabilité de capture d'un électron dans un état donné n'a plus dès lors de signification physique. On doit calculer les probabilités de transition P_{N_0N} depuis un état initial N_0 jusqu'aux différents états N' de l'atome final. On admet qu'une telle transition est accompagnée de l'émission, dans l'angle solide $d\omega$, d'un neutrino dont l'énergie q est la différence d'énergie entre les

⁽²⁾ Circ. Union Astronom. Intern., nº 1255, 31 janvier 1950.

^(*) Séance du 30 janvier 1950.

⁽¹⁾ Cette intervention du cortège électronique dans les phénomènes de radioactivité a été signalée par R. Daudel et M. Jean, Comptes rendus, 229, 1949, p. 354 et étudiée dans le cas de la radioactivité β du tritium par Touschek (communication personnelle) et Migdal, Journ. Phys. U. R. S. S., IV, 1941, p. 449.

états N_0 et N'. $P_{N_0N'}$ est alors donnée, dans le cas général, par une formule du type

(1)
$$P_{\mathbf{N}_{0}\mathbf{N}'}d\omega = g^{2} |\mathbf{M}|^{2} \frac{q^{2}}{4\pi^{2}} n \left| \int \varphi_{\nu}^{*}(x_{1} = \rho) \psi_{f}^{*}(x_{2}, \ldots, x_{n}) \right|^{2} d\omega,$$

$$O^{1} \psi_{l}(x_{1} = \rho, x_{2}, \ldots, x_{n}) dx_{2} \ldots dx_{n} \right|^{2} d\omega,$$

 $\psi_i(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ et $\psi_f(x_2, \ldots, x_n)$ sont les fonctions d'onde antisymétrisées des électrons périphériques dans le champ des noyaux de charge Z et Z — 1 respectivement, $\varphi_v(x_1)$ décrit le neutrino émis et doit être pris en la position φ du nucléon qui se transforme. O' est l'un des opérateurs d'interaction de la théorie de Fermi agissant sur les variables de la particule 1.

Application au cas du béryllium. — Le nuclide Be $_{4}^{7}$ se transforme en Li $_{3}^{7}$ par capture d'un des électrons du cortège. (Nous prendrons par exemple O $_{4}^{4}$ = 1.) Comme application des résultats précédents nous avons calculé la probabilité de transition depuis l'état fondamental de l'atome de Li. Dans ce cas particulier $P_{N_0N'}$ peut être considérée comme une meilleure évaluation de ce qu'on appelle ordinairement la probabilité de capture L.

Si l'on utilise pour décrire les électrons périphériques l'approximation de Hartree, on obtient, à partir de la formule (1), la probabilité totale de la transition considérée

(2)
$$P_{N_0N'} = g^2 |M|^2 \frac{q^2}{4\pi^2} 2 |L(\rho) (AAB - Aab) + K(\rho) (a^2b - ABa)|^2$$

$$A = \int K'(r) K(r) r^2 dr = 0.96, \quad a = \int K'(r) L(r) r^2 dr = -0.13$$

$$B = \int L'(r) L(r) r^2 dr = 0.91, \quad b = \int L'(r) K(r) r^2 dr = -0.035$$

K(r), L(r), K'(r) et L'(r) sont les parties radiales des fonctions d'onde des états 1s et 2s des états fondamentaux du Be et du Li respectivement. A, B, a, b, ont été calculées au moyen des formes analytiques orthonormées données par Duncanson et Coulson (2). Pour évaluer $K(\rho)$ et $L(\rho)$ nous avons utilisé les résultats de la théorie du champ self-consistent de Hartree (3) On trouve finalement

(3)
$$P_{N_0N'} = g^2 |M|^2 \frac{g^2}{4\pi^2} \times 29,32.$$

La théorie habituelle conduit, pour la probabilité comparable de capture L à la formule

$$P_{L} = g^{2} |M|^{2} \frac{g^{2}}{4\pi^{2}} 2 |L(r)|^{2} = g^{2} |M|^{2} \frac{g^{2}}{4\pi^{2}} \times 14,36.$$

⁽²⁾ Proc. Roy. Soc. of Edinburgh, A. 62, 1943, p. 37.

⁽³⁾ Proc. Roy. Soc., 149, 1935, p. 210; 150, 1935, p. 9.

On obtient donc une augmentation importante de la probabilité de capture L.

La probabilité totale de désintégration est $\sum_{N'} P_{N_0N'}$. L'état $(1s)^2 2s$ étudié

ci-dessus et l'état (1s)(2s)(3s) ont des contributions du même ordre, le terme prépondérant correspond à l'état $1s(2s)^2$ et est comparable à la probabilité de capture K. Les autres termes sont négligeables.

La probabilité de capture n'étant plus exactement proportionnelle à la densité électronique dans le noyau, ce nouveau point de vue exige une modification de la façon théorique d'envisager le problème de la variation de période du Be en fonction de l'ionisation.

La variation relative de la charge du noyau lors de la capture diminuant pour les électrons profonds quand Z augmente, les corrections introduites ici deviennent rapidement négligeables.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — Sur une nouvelle conception des essaims de molécules dans les liquides. Note de M. Jacques Winter, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons essayé de tirer quelques conséquences de la notion d'essaim de molécules dans les liquides, c'est-à-dire de groupement de molécules, possédant une certaine cohérence, une certaine structure et une délimitation dans l'espace, variable dans le temps, mais définie à un instant précis (¹). Cette notion nous paraît devoir être profondément modifiée, suivant les idées de la mécanique quantique, si l'on veut la rendre réellement utile. Voici comment :

On assimile le liquide à un ensemble de particules, supposées, en première approximation, contenues dans des cellules d'espace fixes, animées de mouvements thermiques, et sans interaction avec les voisines. La localisation de ces particules qui représentent une molécule entière supposée rigide, provient de l'action des molécules voisines, mais nous supposerons en première approximation que l'action d'ensemble de tous ces champs se ramènera à une localisation dans une cellule d'espace, à l'intérieur de laquelle le centre de gravité de la molécule oscillera librement. Les fonctions propres Ψ représentant les oscillations auront la forme

$$\cos(2n+1)\frac{\pi}{2}\frac{x}{d}, \qquad \sin 2n\frac{\pi}{2}\frac{x}{d},$$

suivant un axe des x, non nécessairement orienté suivant les files de molécules; $\Psi = 0$ pour $x = \pm d$. L'impulsion sera $K = (2n+1)\pi/2d$ ou $n\pi(x/d)$; et l'énergie $W = h^2 K^2/8\pi^2 M$ (n nombre quantique de la vibration suivant les x, M masse de la molécule, h constante de Planck). Puis en deuxième approxi-

⁽¹⁾ Comptes rendus, 225, 1947, p. 859-861 et p. 1286-1287; 226, 1948, p. 704-706.

mation, on introduit entre les diverses particules un potentiel d'interaction qui sera une fonction de x-x' (x, x' écarts rapportés à leurs positions centrales des deux molécules voisines). Ce potentiel V proviendra de l'interaction de toutes les charges des deux molécules rigides; sans l'évaluer quantitativement, remplaçons V par les premiers termes de son développement en série de Fourier

$$\cos \frac{p\pi(x-x')}{2d}$$
, $\sin \frac{p\pi(x-x')}{2d}$, $(p \text{ entier})$.

L'énergie d'interaction contient des termes tels que

$$\iint_{-d-d}^{+d+d} \cos^2(2n+1) \frac{\pi x}{2d} \cos^2(2n'+1) \frac{\pi x'}{2d} \left(\cos \frac{\pi x}{2d} \cos \frac{\pi x'}{2d} + \sin \frac{\pi x}{2d} \sin \frac{\pi x'}{2d} \right) dx dx'$$

qui seront nuls si n et n' sont nettement > 1, ce qui est conforme aux ordres de grandeur possible des cellules. Il y aura aussi des termes avec échange des nombres quantiques n et n', termes de résonance, tels que

$$\int_{-d-d}^{+d+d} \cos(2n+1) \frac{\pi x}{2d} \cos(2n'+1) \frac{\pi x}{2d} \cos(2n+1) \frac{\pi x'}{2d} \cos(2n'+1) \frac{\pi x'}{2d}$$

$$\times \left\{ \cos \frac{\pi x}{d} \cos \frac{\pi x'}{d} + \sin \frac{\pi x}{d} \sin \frac{\pi x'}{d} \right\} dx dx'.$$

Il n'est pas nul si $n'=n\pm 1$. Ainsi, il y a une structure possible entre les divers états de vibration, c'est-à-dire une tendance à des successions régulières, alternances, ou constance, des nombres quantiques n. Cette structure peut présenter, si l'interaction atteint la limite théorique de Van der Waerden (2) un caractère d'ordre à grande distance, et constituerait un essaim, qui, ainsi, aurait une étendue macroscopique, si l'interaction est suffisante. On conçoit donc les essaims comme une succession régulière des nombres quantiques d'oscillation thermique. Des essaims différents peuvent donc se superposer · comme les fonctions \Psi de la mécanique ondulatoire, avec des intensités c, l'énergie d'interaction de chaque essaim étant proportionnelle à c*. Les essaims sans limite géométrique définie, et se superposant (tout au moins en l'absence de cause telles qu'un écoulement en régime permanent) permettent d'expliquer beaucoup mieux les attractions des macromolécules biologiques. Deux essaims identiques, d'intensités c et c', tendent à se superposer, car l'énergie d'interaction de la somme, en $(c+c')^4$, dépasse la somme de celles des composantes, et les macromolécules qui les créent s'attireront. De plus, des effets extérieurs, s'ajoutant à c et c', peuvent soit augmenter l'attraction, soit l'annuler si l'on obtient des intensités voisines de 1 et n'étant plus susceptibles de s'additionner. Il peut y avoir pour un même champ extérieur, augmentation puis blocage du phénomène.

⁽²⁾ Zeitschrift für Physik, 118, 1941, p. 473.

L'orientation des cellules et leurs dimensions seraient variables d'un point à un autre du liquide (écart macroscopique), mais non pratiquement d'une molécule à sa voisine. De sorte que la structure pourrait se propager en se modifiant légèrement; elle pourrait être imposée par une macromolécule extérieure, au voisinage de celle-ci, par ses vibrations propres. Il peut y avoir essaim imprimé à un liquide, mais non à un solide, dont les cellules sont rigides. Elle pourrait, semble-t-il, s'appliquer encore à des couches moléculaires adsorbées et expliquer les expériences de M. A. Rothen.

La notion de choc mécanique d'essaims, que nous avons voulu introduire pour expliquer la viscosité des liquides, n'est plus acceptable. Mais tout mouvement d'ensemble s'accompagne de bouleversements dans les essaims, donc de dégagement de leur énergie de liaison. La loi de Van der Waerden montre que si la température s'élève, le nombre des essaims possibles diminue, ce qui pourrait expliquer la diminution de la viscosité.

CAPILLARITÉ. — Déplacement du ménisque de l'eau et de solutions mouillantes dans des capillaires mouillables ou non mouillables. Note de MM. Henri L. Rosano et Jean Guastalla, transmise par M. Jacques Duclaux.

Ce travail est préliminaire à l'étude de la dynamique du mouillage. Nous avons étudié la progression et la régression de l'eau et de solutions de nekal (isobutyl-naphtalène-sulfonate de Na) dans des capillaires de verre et des capillaires paraffinés.

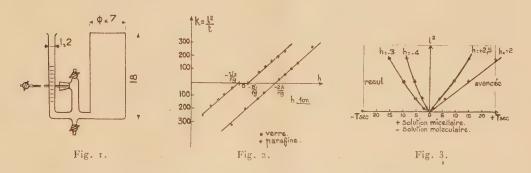
Technique expérimentale (fig. 1). — Le capillaire horizontal est relié à un réservoir de grande section et à un tube vertical gradué en millimètres. La pression hydrostatique à l'entrée du capillaire est mesurée par la dénivellation h entre l'axe du capillaire et le niveau liquide dans le tube gradué $(p_1 = gh)$. Au niveau du ménisque, la pression est $p_2 = -2A/r$ (mouillage parfait) ou $-2\Gamma/r$ (mouillage imparfait) (A, tension superficielle; Γ , tension d'adhésion; r, rayon du capillaire). Les mesures sont faites à la température du laboratoire. Appliquons avec Washburn (1) la loi de Poiseuille à une colonne cylindrique liquide de longueur variable l (limitée au ménisque): $dl/dt = (r^2/8 \eta l) \Delta p$ (Δp étant la perte de charge).

En intégrant et en remplaçant Δp par sa valeur, on a

$$l^2 = \frac{r^2}{4\eta} \left(gh + \frac{2\Lambda}{r} \right) t$$
 (tubes movillables), $l^2 = \frac{r^2}{4\eta} \left(gh + \frac{2\Gamma}{r} \right) t$ (tubes imparfaitement movillables).

⁽¹⁾ WASHBURN, Proc. Roy. Soc., 132 A, 1931, p. 167; J. Soc. Dyers and Cols, 49, 1933, p. 180

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — I. EAU PURE. — a. Déplacement de l'eau dans un tube de verre mouillé. — Le capillaire a été au préalable rempli d'eau. La première mesure correspond à un recul du ménisque. Les expériences d'avancée se font dans un tube resté mouillé après une expérience de recul. Une série de mesures faites à diverses pressions hydrostatiques a permis de vérifier très correctement la relation (I), dans sa forme mathématique et dans ses coefficients ($l^2 = kt$). La variation de k en fonction de h est représentée par une droite inclinée (fig. 2: tube de rayon o^{cm} ,063). Ces résultats confirment et étendent ceux de Washburn.



- b. Avancée de l'eau dans un tube de verre sec. Si le tube est séché par un courant d'air, le verre n'est plus parfaitement mouillable [fait signalé par divers auteurs (2)]. La relation (I') s'applique. Notons que la tension Γ décroît quand le temps de séchage croît.
- c. Déplacement dans un tube parassiné. Si l'on porte l^2 en fonction de t, les expériences d'avancée sont bien représentées par des droites; les expériences de recul le sont aussi à condition de négliger les derniers points un peu aberrants (impuretés recueillies sur le ménisque au recul). La courbe représentant k en fonction de h est discontinue et faite de deux portions de droites parallèles (fig. 2: tube de rayon o^{cm}, o60). On calcule par la formule I' deux valeurs Γ_1 et Γ_2 de la tension d'adhésion (hystérésis), respectivement constantes l'une pour toutes les expériences d'avancée (y compris l'immobilisation à l'avancée), l'autre pour toutes les expériences de recul (y compris l'immobilisation au recul).
- II. Solutions de Nékal. La tension superficielle A des solutions de Nékal à diverses concentrations a été étudiée au préalable. Le début du palier de la courbe $\mathbf{A} \mathbf{c}$ nous donne le point de micelles (ici $\mathbf{c} = \mathbf{0}$, $2 \, g/l$ environ).
- a Solutions micellaires. A l'avancée, la loi $l^2 = kt$ est vérifiée, la relation (I') s'applique. Au recul, l^2 n'est pas proportionnel à t. Le ménisque à

⁽²⁾ WASHBURN, loc. cit.; Gouy, Ann. Chim. Phys., 7° série, 29, 1903, p. 156; Peak et Mc Lean, Ind. Eng. Chem. (anal), 6, 1934, p. 85; W. Haller, Kolloïd. Z., 54, 1931, p. 9.

l'avancée tend à s'appauvrir des molécules qu'il laisse sur le tube, mais il est immédiatement nourri par la solution micellaire qui assure une concentration superficielle pratiquement constante. Au recul le ménisque s'enrichit anormalement non seulement des molécules laissées sur le tube à l'avancée, mais encore des molécules adsorbées à partir du liquide même (sursaturation croissante du ménisque d'où augmentation dynamique de Γ_2).

b Solutions moléculaires. — La loi $l^2 = kt$ ne s'applique ni à l'avancée ni au recul (fig. 3). Le ménisque s'appauvrit à l'avancée, surtout au début où la vitesse est grande, et s'enrichit notablement au recul (échanges trop lents). Il est à peine besoin de noter que l'avancée à pression hydrostatique nulle n'est possible que pour des valeurs positives de Γ_4 et que le recul à pression hydrostatique nulle n'est possible que pour des valeurs négatives de Γ_2 .

En conclusion, la dynamique du mouillage suit (au moins pour des vitesses faibles) des lois prévisibles à partir des données statiques (tension d'adhésion), non seulement dans le cas de liquides purs, mais encore dans le cas d'une solution mouillante micellaire à l'avancée (ce sont les conditions habituelles d'emploi industriel).

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — Expression simple de la distance focale et de l'aberration chromatique pour une famille étendue de lentilles électrostatiques. Note (*) de M. ÉDOUARD REGENSTREIF, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente (¹) nous avons donné une formule pour la distribution du potentiel le long de l'axe d'une lentille électrostatique indépendante. Nous allons l'utiliser pour calculer la distance focale et la constante d'aberration chromatique des lentilles électrostatiques de convergence moyenne et faible.

1. On a

(1)
$$\frac{1}{f} = \frac{3}{16} \int_{-z_0}^{z_0} \left(\frac{\Phi'}{\Phi}\right)^2 dz.$$

Nous remplaçons $\Phi(z)$ par l'expression approchée

(2)
$$\Phi(z) = \Phi(0) + \frac{\Phi(z_0) - \Phi(0)}{z_0} z.$$

La formule (1) donne alors

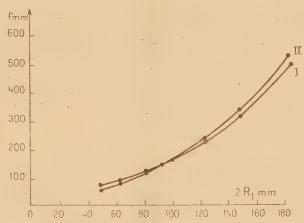
(3)
$$f = \frac{8}{3} \frac{\Phi(0)\Phi(z_0)}{[\Phi(z_0) - \Phi(0)]^2} z_0,$$

où les potentiels au centre des électrodes $\Phi(o)$ et $\Phi(z_0)$ peuvent être déterminés à l'aide de (4).

^{· (*)} Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 229, 1949, p. 1311-1313.

A titre d'application, la figure 1 montre l'accord entre les valeurs des distances focales ainsi calculées et celles déterminées par H. Bruck (2) à partir des mesures effectuées à la cuve électrolytique.



Distance focale en fonction du diamètre 2R₁ du trou central. I, courbe établie par H. Bruck à partir de mesures à la cuve; II, courbe calculée à l'aide de la relation (3).

2. La relation donnant le coefficient d'aberration chromatique

(4)
$$C_c = \frac{3}{8} \frac{\Phi(z_F)}{[R'(z)]^2} \int_{-\infty}^{z_F} \frac{\Phi'^2}{\Phi^3} R^2 dz$$

[où R est la distance à l'axe réduite $R(z) = r(z) \Phi^{-1/6}$] s'écrit avec nos hypothèses

$$C_{c} = \frac{3}{8} \frac{\Phi(z_{0})}{[R'(z_{0})]^{2}} [R(-z_{0})]^{2} \times 2 \int_{0}^{z_{0}} \frac{\left[\frac{\Phi(z_{0}) - \Phi(0)}{z_{0}}\right]^{2}}{\left[\Phi(0) + \frac{\Phi(z_{0}) - \Phi(0)}{z_{0}}z\right]^{3}} dz.$$

On trouve

(5)
$$C_c = \frac{8}{3} \Phi(z_0) \frac{\Phi(z_0) + \Phi(o)}{[\Phi(z_0) - \Phi(o)]^2} z_0.$$

Le tableau suivant montre la comparaison entre les valeurs calculées à l'aide de (5) et celles obtenues à partir de mesures à la cuve (2)

Lentille électrostatique indépendante à trois diaphragmes.

2011011 01001, 001111 J 111 111 II I	
$V_1 = \sigma V$, $V_2 = 100 V$,	50 T127 mm, R. = 25 mm.
Rayon du diaphragme central (mm).	Constante d'aberration chromatique (mm).
	déterminée à partir de mesure calculée. à la cuve.
$R_1 = 97,75$	1700 1450
$R_1 = 75 \dots \dots$	1230 1030
$R_1 = 62, 5 \dots \dots$	990 840
$R_1 = 50 \dots \dots$	790 680

⁽²⁾ Cahiers de Physique, octobre 1944.

Les formules (3) et (5) sont valables tant que le rayon émergent coupe l'axe de la lentille dans le domaine $2/3z_0 < z < \infty$.

OPTIQUE. — Deux théorèmes relatifs aux couches minces et leurs applications.

Note (*) de M. Florin Abelès, présentée par M. Jean Cabannes.

Théorème 1. — Soit un milieu stratissé transparent présentant un plan de symétrie et qui est limité des deux côtés par le même milieu semi-insini homogène et transparent. Quel que soit l'état de polarisation de l'onde plane incidente, on a la relation

$$\delta_t - \delta_r = \frac{2\pi}{\lambda} n_0 d \cos \varphi_0 + \frac{\pi}{2},$$

en désignant par δ_r et δ_t les déphasages (comptés à partir de la limite inférieure du milieu stratissé) que subit l'onde incidente par réflexion et par transmission respectivement, par d'l'épaisseur du milieu stratissé, par n_0 et ϕ_0 l'indice de réfraction du milieu homogène et l'angle d'incidence dans ce milieu et par λ la longueur d'onde dans le vide.

Rappelons qu'un milieu transparent est caractérisé par la propriété d'avoir un pouvoir inducteur spécifique ε réel. Le fait remarquable que met en évidence ce théorème est que la différence $\delta_t - \delta_r$ est indépendante de la loi de variation de ε et $\mu(\mu)$ perméabilité magnétique) pour le milieu stratifié. Autrement dit, tous les milieux stratifiés d'épaisseur d tels que $\varepsilon(z) = \varepsilon(d-z)$, $\mu(z) = \mu(d-z)$ conduisent à la même différence $\delta_t - \delta_n$, à condition que l'on parte du même état de l'onde incidente dans le milieu homogène qui les limite. Il s'ensuit immédiatement de ceci une méthode de mesure de l'épaisseur des milieux stratifiés envisagés.

La démonstration du théorème est basée sur la remarque que la matrice qui caractérise le milieu stratifié transparent envisagé est celle d'un quadripôle réversible, c'est-à-dire de la forme $[M] = [M_{ij}]$ avec $M_{14} = M_{22}$, tandis que les termes non situés sur la diagonale principale sont des quantités imaginaires pures quelconques. Compte tenu de ceci et en appliquant les formules données dans ma thèse, on arrive rapidement au résultat indiqué.

Remarques. — 1° D'après la démonstration que nous venons d'indiquer, il s'ensuit que l'existence d'un plan de symétrie est une condition suffisante pour que la relation (1) soit vérifiée. Nous ne nous sommes pas préoccupé de savoir si elle est nécessaire.

2° Un cas particulier de ce théorème, celui d'une couche mince transparente entre milieux transparents identiques, a été signalé par F. Scandone et G. Leone (1).

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ Nuovo Cimento, 1943, p. 1.

Théorème 2. — Soit une couche mince homogène, absorbante ou non, limitée des deux côtés par le même milieu homogène et transparent. L'expression ${}_{1}r_{\parallel^{n}}{}_{1}t_{\perp}/{}_{1}r_{\perp}{}_{1}t_{\parallel}$ est, pour une incidence donnée, indépendante de l'épaisseur de la couche (qui ne doit être ni nulle, ni infinie).

Nous désignons par $_{1}r$ et $_{1}t$, ainsi que nous l'avons déjà fait, les coefficients de réflexion et de transmission de la couche mince, tandis que les indices \parallel et \perp indiquent la position du champ électrique par rapport au plan d'incidence. Si δ_{r} et δ_{t} sont les arguments respectifs de $_{1}r$ et de $_{1}t$, $\nu-i\varkappa$ étant l'indice complexe de la couche mince, notre expression s'écrit encore

$$\frac{{}_{1}r_{\Pi}}{{}_{1}t_{\Pi}} : \frac{{}_{1}r_{\Pi}}{{}_{1}t_{\Pi}} : \frac{{}_{1}r_{\Pi}}{{}_{1}t_{\Pi}} : \frac{{}_{1}R_{\Pi}}{{}_{1}T_{\Pi}} : \frac{{}_{1}R_{\Pi}}{{}_{1}T_{\Pi}} e^{i\left[\delta_{r}\Pi - \delta_{t}\Pi - \left(\delta_{r}\mathbf{1} - \delta_{t}\mathbf{1}\right)\right]},$$

et l'on trouve que

$$\mathcal{R} = \frac{(\nu^2 + \varkappa^2)^2 \cos^4 \varphi_0 - 2(\nu^2 - \varkappa^2) n_0^2 \sin^4 \varphi_0 \cos^2 \varphi_0 + n_0^4 \sin^4 \varphi_0}{(\nu^2 + \varkappa^2)^2} \cdot tg \Delta = \frac{2 \nu \varkappa n_0^2 \sin^2 \varphi_0}{(\nu^2 - \varkappa^2) n_0^2 \sin^2 \varphi_0 - (\nu^2 + \varkappa^2)^2 \cos^2 \varphi_0} \cdot$$

Une onde incidente polarisée de façon quelconque éprouve par transmission ou par réflexion, une certaine modification de son état de polarisation. La constance de \mathcal{R} et Δ lorsque d varie signifie que, pour une incidence donnée, la différence entre l'état de polarisation de l'onde transmise et celui de l'onde réfléchie est indépendante de l'épaisseur de la couche. On démontre facilement le théorème si l'on tient compte des expressions de R et T données dans une précédente Note (2). Ses applications sont évidentes. On pourra déterminer les indices et épaisseurs d'une couche métallique mince comprise entre milieux extrêmes identiques par mesures photométriques sous incidence oblique. Il suffira, par exemple, d'évaluer R pour deux incidences différentes pour en déduire y et x en résolvant un système de deux équations linéaires dont les inconnues sont $(v^2 + x^2)^2$ et $v^2 - x^2$. L'épaisseur de la couche s'obtient ensuite en résolvant une équation de la forme ch (ad) — $\cos(bd)$ = A; a, b et A étant des quantités connues. On peut aussi déterminer \(\Delta \) pour deux incidences différentes, ce qui fournira un système de deux équations aux inconnues $v^2 - x^2$ et vx. On pourra, d'après la constance de \mathcal{R} et de Δ avec φ_0 , se rendre compte si v et x varient ou non avec l'épaisseur.

Remarques. — 1° Dans le cas d'une couche transparente d'indice n_1 , $\mathcal{R}^{1/2} = (n_1^2 \cos^2 \varphi_0 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0)/n_1^2$ et $\Delta = 0$. D'ailleurs le fait que $\Delta = 0$ est aussi une conséquence du théorème 1.

2° Le théorème 2 reste valable, même lorsque les milieux envisagés ont des perméabilités magnétiques différentes (mais réelles).

⁽²⁾ Comptes rendus, 229, 1949, p. 997.

SPECTROSCOPIE. — Cryostat métallique à température variable pour l'étude des spectres d'absorption. Note (*) de M^{ne} Janine Mayence et M. Boris Vodar, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude des spectres d'absorption des solides, liquides ou gaz aux basses températures dans un domaine spectral étendu a un intérêt évident, mais n'a pas fait jusqu'ici l'objet de travaux systématiques, peut-être à cause des difficultés expérimentales qu'elle présente. Ces difficultés sont surtout grandes quand il s'agit de réaliser des appareils compliqués en matière autre que le verre, ce qui est le cas par exemple dans l'ultraviolet lointain. Aussi avons-nous cherché à construire un dispositif robuste entièrement métallique pouvant être utilisé avec des cuves d'absorption uselles. Le dispositif est spécialement destiné à l'ultraviolet, y compris la région de Schumann, mais il peut également servir avec des fenêtres appropriées dans l'infrarouge, ou bien être utilisé éventuellement en effet Raman ou pour des études photochimiques, car il comporte la possibilité d'une observation ou d'un éclairage transversal de la cuve.

Les cryostats permettant de réaliser des températures stables en dehors des points fixes sont des appareils où le refroidissement de l'enceinte est compensé par un chauffage électrique. Quelques cryostats de ce type pour études optiques ont déjà été décrits (1), (2), (3), (4), mais leur utilisation n'est pas encore très répandue.

L'appareil qui fait l'objet de cette Note repose sur le même principe. La cuve d'absorption, plongée dans une atmosphère d'hydrogène (sous une pression de 1° de Hg), se trouve dans un tube en cuivre portant un enroulement chauffant et situé lui-même dans une enceinte cylindrique; celle-ci est séparée d'une chemise annulaire remplie d'azote liquide par l'intermédiaire d'un espace à pression variable; cela permet la mise en température rapide (— 180° C en 1 heure et demie) par l'introduction d'hydrogène. Le volume annulaire contenant l'azote communique directement avec un réservoir sphérique de cinq litres analogue à ceux des bidons commerciaux. Le tout est isolé par un bon vide qui est fait par une pompe à palettes et amélioré et conservé grâce à du charbon adsorbant. En cours de fonctionnement le pompage n'est pas nécessaire, et la réserve est suffisante pour une durée de 12 heures environ.

A côté de la cuve, dans l'enceinte centrale, se trouve un thermomètre à résistance de platine qui mesure et règle la température par l'intermédiaire

^(*) Séance du 6 février 1950.

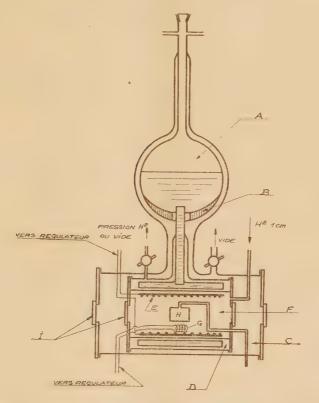
⁽¹⁾ A. C. Menzies et II. R. Mills, Proc. Roy. Soc., 148, 1935, p. 407.

⁽²⁾ H. THOMAS, Ann. der Phys., 38, 1940, p. 601-608.

⁽³⁾ B. Vodar, Comptes rendus, 204, 1937, p. 1324.

⁽¹⁾ B. VODAR, Y. JARDILLIER et J. MAYENCE, Comptes rendus, 222, 1946, p. 1493.

d'un régulateur à thyratron (5) sans aucun contact mécanique, qui agit sur le courant dans la résistance chauffante (puissance environ 15 W). On a obtenu ainsi — 160°±0,05° C pendant plusieurs heures.



A, vase à azote liquide; B, charbon actif; C, vide général; D, vide ou hydrogène; E, enroulement chauffant; F, enceinte cryostatique remplie de H₂; G, thermomètre à résistance; H, cuve d'absorption; I, fenêtres.

Le cryostat est construit pour laisser passer la lumière dans deux directions rectangulaires (dont l'une seulement est visible sur la figure). Actuellement il est muni de fenêtres de quartz; sur la partie interne froide la fixation étanche de ces fenêtres est faite, soit par collage au vernis glyptal dans le cas du quartz fondu sur l'invar, soit par des rodages plans graissés dans le cas du quartz sur le laiton.

Les cuves employées jusqu'ici étaient en quartz et avaient des épaisseurs diverses entre 50^{mm} et quelques microns. Le gaz à étudier y entre par un tube d'argent soudé au pyrex.

L'appareil peut être adapté à un spectrographe à vide; dans ce cas les fenêtres internes seules subsistent. D'autre part, il peut être utilisé avec des cuves et

⁽⁵⁾ R. Aumont, Dipl. Ét. Sup., 1948, et R. G. E. (en cours d'impression).

des fenêtres en halogénures alcalins; des essais de collage de ces matériaux sont en cours.

Enfin, il est possible d'abaisser la température de fonctionnement par pompage sur l'azote ou par introduction dans le cylindre interne, suffisamment spacieux (100×150^{mm}), d'une enceinte supplémentaire contenant de l'hydrogène liquide.

RAYONS X. — Sur l'effet de la largeur de fente du microphotomètre sur la largeur enregistrée des raies dans les spectres de rayons X. Note (*) de M. Bhaskar Gangadhar Gokhale, transmise par M. Frédéric Joliot.

La mesure des largeurs des raies dans les spectres de rayons X par la méthode photographique photométrique entraîne divers effets d'élargissement dans les différentes étapes de l'enregistrement. En particulier, des effets d'élargissement importants apparaissent dans l'enregistrement microphotométrique : défaut de mise au point de l'image de la fente sur la gélatine de la plaque photographique, largeur de la fente, etc. C'est l'influence de cette largeur de fente que je me suis proposé d'étudier.

Théoriquement, en effet la fente exploratrice doit être infiniment étroite. Pratiquement elle a une largeur finie et la largeur de la raie telle qu'elle est enregistrée par le microphotomètre est une fonction du rapport de la largeur de fente à la largeur vraie de la raie. Pour calculer cette fonction, on peut adapter la méthode que Ramachandran (¹) a utilisée pour calculer une fonction analogue.

Parmi les différentes expressions qui ont été proposées pour représenter convenablement la distribution spectrale de l'intensité dans une raie de rayons X, on choisit, parce qu'elle permet de mener les calculs à bonne fin, l'expression

$$I_{\lambda} \!=\! I_{\lambda_0} \exp \! \left[- \frac{(\lambda - \lambda_0)^2 \log 2}{\omega^2} \right] \!, \label{eq:I_lambda}$$

où λ_0 est la longueur d'onde de l'intensité maxima I_{λ_0} , et ω la demi-largeur de la raie à demi-hauteur.

Si la raie est diffractée par un dispositif ayant une dispersion $D = dx/d\lambda$, et si l'on mesure les abscisses x à partir de l'ordonnée correspondant au maximum d'intensité I_0 [de sorte que $(\lambda - \lambda_0)$ D = x et $\omega D = l_0$], la raie diffractée aura une distribution d'intensité donnée par

$$I_x = I_0 \exp\left(-\frac{x^2 \log 2}{l_0^2}\right).$$

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ Proceedings of the Indian Academy of Sciences, 20 A, 1944, p. 245.

Si cette distribution est ensuite analysée par un enregistreur ayant une fente de largeur 2s, l'enregistrement sera représenté par

(3)
$$I_x = \int_{x-s}^{x+s} I_0 \exp\left(-\frac{x^2 \log 2}{l_0^2}\right) dx.$$

En posant $x\sqrt{\log 2}/l_0 = X$ et $s\sqrt{\log 2}/l_0 = S$, on peut transformer cette intégrale dans la forme

$$\int_{X-S}^{X+S} e^{-X^2} dX.$$

Le rapport l/l_0 de la demi-largeur enregistrée à la demi-largeur vraie peut alors être calculé pour les différentes valeurs du rapport s/l_0 de la demi-largeur de la fente à la demi-largeur vraie de la raie à l'aide des tables de l'intégrale d'erreur

$$\Theta(x) = \int_0^x e^{-x^2} dx.$$

Dans le cas où la raie diffractée est enregistrée sur une plaque photographique, et celle-ci explorée ensuite par un microphotomètre, ce calcul reste valable à condition que la plaque soit modérément exposée. Dans ce cas, les densités optiques sont sensiblement proportionnelles à l'énergie des rayons X incidents et l'on peut prendre l'équation (2) comme représentant la distribution des densités optiques sur la plaque.

Dans le but de voir dans quelle mesure le calcul théorique concorde avec l'expérience, j'ai mesuré la largeur de la raie $K\alpha_i$ de 50 Sn avec des largeurs croissantes de la fente du microphotomètre Moll de Kipp et Zonen. Le spectre K de 50 Sn a été photographié par une méthode antérieurement décrite (²). Le rapport d'agrandissement était de 50 dans tous les enregistrements microphotométriques qui ont été faits sur le même papier sensible afin d'éviter les effets de rétrécissement.

Les différents rapports s/l_0 utilisés, et les valeurs correspondantes de l/l_0 mesurées et calculées sont donnés dans le tableau ci-dessous.

On a pris pour l_0 la valeur expérimentale trouvée pour l quand s/l était égal à 0,108. Ce procédé est légitime parce que, comme le montre la valeur calculée, l'erreur est alors inférieure à 0,3 %.

On remarque que l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est

satisfaisant jusqu'à $s/l_0 = 0,720$. Ensuite les valeurs expérimentales restent constantes. Le microphotomètre que j'ai employé ne permet pas en effet d'observer un accroissement de largeur au delà de $s/l_0 = 0,720$, parce que, comme l'ont montré des expériences complémentaires, le faisceau lumineux qui tombe sur le thermocouple devient trop large pour être complètement utilisé.

Il est évident que conformément au calcul, des fentes de plus en plus larges doivent donner aux raies enregistrées des largeurs croissantes qui deviennent égales à celles de la fente pour $s/l_0 \ge 3$.

RADIOACTIVITÉ. — Structure fine du spectre magnétique alpha du plutonium 239. Note de MM. Salomon Rosenblum, Manuel Valadares et Bertrand Goldschmidt, présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons pu étudier par la méthode de focalisation magnétique le spectre alpha de Pu 239 au Laboratoire de l'Aimant-Permanent. Comme c'est le cas pour les autres éléments à vie très longue, l'étude détaillée du spectre est très laborieuse; il nous a toutefois semblé intéressant de donner dès à présent les résultats préliminaires obtenus qui sont déjà basés sur l'examen de 150000 champs microscopiques. Remarquons que c'est la première fois que l'on a pu étudier le spectre magnétique alpha d'un élément obtenu artificiellement.

La mesure a été faite à partir de trois sources d'intensité différente, contenant respectivement environ un, trois et dix microgrammes de plutonium 239. Le plutonium avait été déposé par évaporation d'une solution de nitrate de cet élément sur un support en or; il provenait d'un traitement chimique effectué à l'usine du Bouchet du Commissariat à l'Énergie atomique, sur une barre d'oxyde d'uranium qui avait séjourné plusieurs mois dans la pile de Châtillon.

L'oxyde d'uranium avait été dissous dans l'acide nitrique et traité par une méthode d'extraction par solvants organiques, afin de séparer le plutonium de l'uranium et des produits de fission. Quelques milligrammes de plutonium, élément qui n'existe pas dans la nature, ont été ainsi isolés pour la première fois en France, en novembre 1949. Le produit fut purifié par une suite de précipitations successives de fluorure et d'iodate pour être finalement transformé en hydrate et nitrate; une faible fraction de ce dernier sel a servi pour le présent travail.

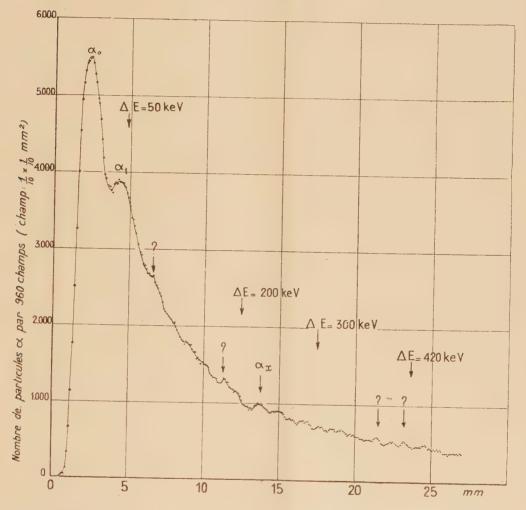
Nous avons employé la technique courante du Laboratoire pour l'analyse des spectres alpha (1).

Le temps de pose a varié de 8 à 30 jours. On distingue la raie principale

⁽¹⁾ Rosenblum, Nucleonics, 4, 1949, p. 38.

du spectre à l'œil nu pour des poses dépassant 20 jours. Les résultats obtenus à l'aide de la source de 3^{µg} sont donnés dans la figure ci-dessous (2).

Le spectre consiste essentiellement en deux groupes forts séparés d'environ 50 keV. D'autres groupes plus faibles dont les intensités ne dépassent pas quelques pour-cents de l'intensité de α_0 , semblent exister; l'intensité estimée pour α_1 est de l'ordre de 30 %. Cette décroissance rapide des intensités avec



l'énergie rend ce spectre semblable à ceux que l'on obtient dans les transmutations pour lesquelles la différence de spin entre les états fondamentaux de l'élément émetteur alpha et de son descendant est nulle; c'est le cas par exemple, de la transmutation ionium \rightarrow radium (3), dont le spectre alpha

⁽²⁾ On porte de dixième de millimètre en dixième de millimètre le nombre des rayons α contenus dans un rectangle de $240 \times 4/10 \text{ mm}^2$.

⁽³⁾ Rosenblum, Valadares et Vial, Comptes rendus, 227, 1948, p. 1088.

ressemble beaucoup à celui que nous venons d'étudier. Il est probable, par conséquent, que le spin de Pu 239 ait la même valeur que celui de AcU (235).

Les tables de Seaborg et Perlman (4) attribuent au plutonium les quanta γ de 50, 200 (faible), 300 (faible) et 420 keV. Nous rapprochons la différence $\Delta E(\alpha_0 - \alpha_1) \cong 50$ keV du rayonnement γ de 50 keV et le rayonnement de 200 keV pourrait être rapproché de α_x qui se détache le mieux de la courbe. Si un groupe existe vers 400 keV, il doit être faible.

Nous avons déterminé l'énergie du groupe α₀ par rapport à la raie α₄ du thorium C, dont le spectre a été obtenu sur un même cliché, où était enregistré le spectre du plutonium. Si l'on admet pour α₄ du thorium C l'énergie 6089 keV, on détermine pour α₀ de Pu la valeur 5147 keV qui est en excellent accord avec la valeur 5140 keV donnée par Jesse et Forstat (⁵).

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la théorie électrostatique de la liaison hydrogrogène dans le nylon. Note (*) de M^{me} Pauline Bourre-Maladière, présentée par M. Jean Cabannes.

D'après R. E. Richards et H. W. Thompson (4), le spectre des amides-N-monosubstituées présente à l'état solide une bande à 3270 cm⁻⁴, qui correspond à un groupe N—H associé. En solution, on a simultanément une bande à 3430cm⁻¹ (N—H libre) dont l'intensité diminue quand la concentration augmente. Elliot, Ambrose et Temple (2) retrouvent ces deux bandes pour le nylon, la bande d'association étant à 3290 cm⁻¹. Pour ce dernier corps, nous avons essayé de voir si l'abaissement de fréquence N—H dans l'association pouvait être prévu théoriquement en tenant compte seulement d'effets électrostatiques. Le calcul qui suit la méthode établie pour l'eau (3) et les acides (4), utilise et discute les meilleures données expérimentales. Malgré d'assez grandes incertitudes, il indique nettement que ce phénomène doit essentiellement être dû à une perturbation électrostatique. Nous avons adopté les valeurs suivantes, pour les distances en Å et pour les angles en degré :

- (4) Seaborg et Perlman, Rev. Mod. Phys., 20, 1945, p. 585.
- (5) Phys. Rev., 73, 1948, p. 926.
- (*) Séance du 6 février 1950.
- (1) J. Chem. Soc., 1947, p. 1248.
- (2) J. Chem. Phys., 16, 1948, p. 877.
- (3) BAUER et MAGAT, J. de Phys., 8, 1938, p. 319.
- (*) Maladière, Comptes rendus, 226, 1948, p. 1600.
- (5) Huggins, Chem. Rev., 32, 1943, p. 195.
- (6) PAULING, The Nature of the Chemical Bond, p. 164.
- (7) PAULING, The Nature of the Chemical Bond, p. 83.

N—H fait un angle de 18° avec le plan de la chaîne (°). C' désigne le carbone d'un groupe C=O. Ces différentes valeurs s'accordent avec les mesures de Écochard (°) dont on peut déduire la longueur de la liaison hydrogène dans le nylon: N—H, ..., O=2,87Å (2,70 dans les alcools, 2,76 dans les acides).

Pour la distribution des charges, il est nécessaire de faire des approximations. Nous supposons que les liaisons C—C et C—C' sont purement covalentes et admettons que les liaisons C—H sont 8 % ioniques (10). Des moments électriques $\mu_{NH_0} = 1,46 \,\mathrm{D}$ et $\mu_{(CH_0),N} = 0,64 \,\mathrm{D}$ (11), on déduit les moments des liaisons $\mu_{N-C} = 0, 2D$ et $\mu_{N-H} = 1, 3D$. En accord avec cette dernière valeur, on peut admettre que la liaison N-H est 25 % ionique. Nous pouvons essayer de voir dans une molécule plus simple, l'acétamide, si le fait qu'un N et un O sont liés au même carbone modifie le moment des liaisons C-N et C=O. Nous admettrons pour ce dernier corps la structure fournie par Senti et Harker (12). En supposant que les moments $\mu_{c-H} = 0.4 \,\mathrm{D}$ et $\mu_{N-H}=1,3D$ ne sont pas changés, on peut, partant du moment de la molécule entière $\mu_{\text{CH},\text{CONH}_*} = 3,6\,\mathrm{D}\,(^{++})$ calculer des couples de valeurs compatibles pour $\mu_{c=0}$ et $\mu_{c=N}$. Si $\mu_{c=0} = 2,3$ garde sa valeur, il faut que $\mu_{c=N} = 0,4$ D. D'autre part, sa longueur passe de 1,47 Å à 1,38 Å. Augmentation du moment et diminution de la distance signifieraient augmentation du caractère ionique de la liaison C-N (7 % au lieu de 3 %). Pourtant la possibilité de résonance suivante qui existe aussi dans le nylon

$$H_3C-C \stackrel{O}{\swarrow}_{NH_2} \Rightarrow H_3C-C \stackrel{O^-}{\swarrow}_{N^+H_2}$$

semble indiquer le contraire. La liaison C-N doit être au plus 3% ionique. Étant donné qu'il est difficile d'obtenir une évaluation précise, nous garderons cette valeur, et admettrons en conséquence que la liaison C=0 est 47% ionique. Sa polarité est donc renforcée, ce qui est conforme au schéma de résonance indiqué. La distribution des charges (\times 1040 u.e.s.) indiquée sur la figure tient compte de ces diverses considérations.

L'énergie d'une liaison N—H est représentée par la fonction de Morse suivante, D = 83,7 $[1-e^{2,365}]^2 - 83,7$ kcal/mol. Les actions électrostatiques d'une chaîne sur un groupe N—H d'une chaîne voisine constituent la perturbation du 1er ordre et abaissent la fréquence de 3430 à 3340 cm⁻¹.

⁽⁸⁾ ELLIOT, AMBROSE et TEMPLE, Nature, 163, 1949, p. 567.

⁽⁹⁾ Comptes rendus, 222, 1946, p. 656.

⁽¹⁰⁾ Wheland, The Theory of resonance, p. 122.

⁽¹¹⁾ R. J. W. LE FEVRE, Dipole moments (1948).

⁽¹²⁾ J. Amer. Chem. Soc., 62, 1940, p. 2008.

Cette fréquence est encore diminuée par la perturbation du 2° ordre (moment induit) dont le calcul très approximatif donne une limite inférieure pour la

fréquence, qui doit donc être comprise entre 3280 cm⁻¹ et 3340 cm⁻¹. L'expérience la trouve à 3290 cm⁻¹. Un calcul approché tenant compte des effets électrostatiques, de la dispersion et de la répulsion, donne pour l'énergie de la liaison hydrogène dans le nylon la valeur de 3^{keal}.

CHIME PHYSIQUE. — Sur les chaleurs d'adsorption de l'oxyde nitreux par le charbon actif. Note (*) de M. Jean Perreu, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons mesuré à 0°C, avec le calorimètre à glace de Bunsen, les chaleurs d'adsorption de l'oxyde nitreux, N_2O , par le charbon actif de noix de coco (4).

- 1. Préparation. Le gaz pur N₂O a été obtenu en réduisant le nitrite de sodium par du chlorhydrate d'hydroxylamine. On emploie une solution concentrée de chacun des deux sels et l'on fait tomber la solution de nitrite sur celle de chlorure. Le gaz dégagé barbote dans de la potasse et dans une solution de SO₄Fe qui le débarrassent des vapeurs rutilantes et du NO susceptibles de se former. Il est enfin desséché sur Cl₂Ca et P₂O₅.
- 2. Mesure des chaleurs integrales d'adsorption Q_c . Dans ces expériences, l'adsorption gazeuse est rapide, et l'on obtient assez vite une forte chute de pression.

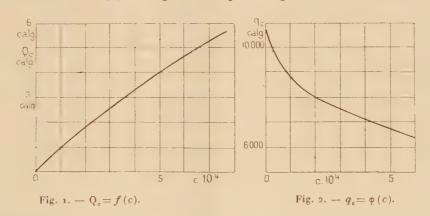
Voici les résultats obtenus :

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ J. Perreu, Bulletin de la Société chimique, 5° série, 16, 1949, p. 43.

m (mg).	C.104 (mol).	$Q_o(calg)$.	Q'c (calg. moléculaire).	p finale (cm de mercure).
3,21	0,73	0,70	9 580	0,5
6,21	1,41	1,31	9 290	0,9
6,32	. 1,43	. 1,33	9 270	1,1
6,69	1,52	1,40	9 210	1,4
9,42	2,14	1,92	8 970	2,2
12,54	2,85	2,48	8 700	4,2
14,78	3,36	2,84.	8 450	4,8
16,53	3,75	3,16	8 420	5,7
18,26	4,15	3,31	7 970	6,6
20,21	4,59	3,73	8 120	7,8
20,74	4,71	3,76	7 980	8,7
23,64	$5,3_{7}$	4,30	8 000	9,5
25,25	5,74	4,49	7 820	9,9
27,94	6,35	4,86	7 650	10,8
29,47	6,70	5,17	7710	11,2
30,49	6,92	5,30	7 650	12,8
33,04	7,51	5,62	7 480	14,6

La fonction $Q_c = f(c)$ est représentée par la figure 1, ci-dessous :



3. Chaleurs différentielles. — En menant les tangentes à la courbe précédente, on trouve pour les chaleurs différentielles q_c , les valeurs ci-après :

$$c.10^2...$$
 0 1 2 3 4 5 6 q_c calg... 10 700 8 800 8 000 7 450 7 120 6 800 6 500

Ces résultats sont convenablement traduits par la figure 2, ci-dessus.

4. Examen des résultats. — a. Adsorbabilité. — Sous une même pression d'equilibre, N₂O est moins adsorbé que C₂H₂ et SH₂ et plus adsorbé que les autres gaz étudiés.

b. Chaleurs intégrales d'adsorption. — A une concentration donnée, elles sont inférieures à celles des autres gaz, sauf l'azote et l'hydrogène.

Les nombres trouvés peuvent être exprimés par l'équation empirique

$$Q_c = 3 \text{ o} 46 c^{0.871}.$$

c. Chaleurs différentielles. — A une même concentration, ces chaleurs sont souvent inférieures à celles des autres gaz. Elles s'expriment convenablement par l'équation

 $q_c = 2653 e^{-0.129},$

dérivée de la précédente par rapport à c.

- d. Chaleur propre d'adsorption. Cette chaleur $\lambda = q_c L$, où L est la chaleur de condensation du gaz, est positive. L est égal à 1760 et q_c est compris entre 10700 et 6000 e
- 5. Conclusions. Il résulte de cette étude que l'oxyde nitreux est l'un des plus adsorbés parmi les gaz étudiés. Les chaleurs d'adsorption varient, en fonction des concentrations, dans le sens observé pour les autres gaz. Les règles empiriques observées antérieurement sont confirmées (2).

ÉLECTROCHIMIE. — Sur la surtension de l'hydrogène. Note de M^{ne} GENEVIÈVE SUTRA, présentée par M. Paul Pascal.

La tension de dépôt de l'hydrogène à la cathode d'une solution électrolytique est en général plus négative que le potentiel réversible de l'hydrogène dans la même solution. La différence η est la surtension de l'hydrogène, sur laquelle il a été fait un nombre considérable de travaux. Parmi les résultats expérimentaux, citons les suivants : 1° η est nulle sur le platine platiné; 2° η peut atteindre des valeurs notables sur certains métaux (plomb, mercure); 3° η varie avec la densité de courant suivant une loi du type

$$\eta = a + b \log_{10} i.$$

Les théories du phénomène sont très nombreuses. On y admet d'habitude que les ions H^+ (H_3 O pour la plupart des auteurs) doivent d'abord se déshydrater, puis prendre un électron pour donner H atomique; deux atomes H se combinent ensuite pour donner H_2 qui se dégage. L'irréversibilité constituée par l'existence de η a été cherchée dans la difficulté de décharge des ions H^+ (Volmer, Erdey-Gruz, Frumkin), dans la difficulté de formation de H_2 moléculaire et l'accumulation de H atomique dans l'électrode, enfin dans la difficulté de dégagement de l'hydrogène. Volmer trouve par exemple pour η la valeur $RT/2,3\alpha\mathcal{F}$, où α désigne la fraction du travail électrique $\mathcal{F}\eta$ qui

⁽²⁾ J. Perreu, Ibid., 5e série, 16, 1949, p. 919.

intervient pour diminuer l'énergie d'activation. D'après Tafel, on devrait trouver pour b, à 20°C, environ 0,11 à 0,12 V, d'où $\alpha = 1/2$. La théorie suppose d'ailleurs que α et la concentration des ions H⁺ dans le voisinage de l'électrode sont indépendants de η .

Nous avons montré précédemment (1) que l'ion H+ n'est pas combiné à l'eau en solution; autour d'un proton la structure habituelle de l'eau est modifiée et le proton se trouverait dans une sorte de cage formée de molécules H. O., lui permettant de s'approcher d'une cathode à une distance d de l'ordre du rayon d'une molécule d'eau (1,4 Å). La pénétration de l'hydrogène dans le fer (2) s'explique quantitativement en admettant une adsorption superficielle des protons, suivie d'une pénétration ultérieure dans le métal, avec diffusion vers les cavités de celui-ci. Il est donc très probable que, sur tous les métaux, il y a adsorption des protons jusqu'à obtention d'une certaine concentration superficielle. Le dégagement d'hydrogène commence quand la cathode est saturée d'hydrogène; à ce moment, il existe un rapport déterminé k entre les concentrations des protons à l'intérieur et à l'extérieur; les métaux mauvais adsorbants de l'hydrogène ont un rapport k plus petit, de sorte qu'il faut une forte concentration extérieure pour ces métaux. Les protons adsorbés sont, au plus près, à une distance 2 d les uns des autres, ce qui donne pour la densité superficielle dans la couche adsorbée $\sigma \angle q/4 d^2$. Le champ de cette couche est $2\pi\sigma/K$ (K, constante diélectrique < 80); la valeur numérique du champ est donc de l'ordre de

$$\frac{\pi \, q}{\mathrm{K.2} \, d^2} \cong \frac{\pi.4, 8.10^{-10}}{80, 4.10^{-16}} \, \mathrm{U.E.S} = 11, 3.10^6 \, \mathrm{V/cm.}$$

Ce champ est donc de l'ordre de ceux qui peuvent extraire à froid les électrons des métaux. De plus, la différence de potentiel entre les protons et le métal est de l'ordre de E.d, où E est le champ, soit 0,158 V. Ce sont des surtensions de cet ordre qu'on trouve pour les métaux comme le fer et le cuivre. Entre la couche adsorbée et la solution règne une répartition diffuse des ions (couche de Gouy), dont le potentiel s'ajoute au précédent. Le sens est bien celui que donne l'expérience puisque le potentiel diminue depuis les protons jusqu'au métal de la cathode. Nous développerons les conséquences quantitatives de cette hypothèse.

⁽¹⁾ E. Darmois et G. Sutra, Comptes rendus, 222, 1946, p. 1286.

⁽²⁾ E. DARMOIS et G. SUTRA, Comptes rendus, 226, 1948, p. 177.

ÉLECTROCHIMIE. — Surtension et polissage électrolytique. Note (*) de MM. René Audubert, Maurice Bonnemay et Eugène Lewartowicz, présentée par M. Paul Pascal.

De nombreux auteurs se sont bornés, dans l'étude du polissage électrolytique, à mesurer la manière dont varie la densité de courant en fonction de la différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur; ils ont, en général, indiqué que, dans ces conditions, les résultats obtenus étaient peu reproductibles et que la courbe intensité-tension présentait un palier d'intensité précédé d'un maximum. Même si un tel mode d'observation conduisait à des résultats constants, il n'apporterait dans la plupart des cas aucune donnée importante pour la connaissance du mécanisme dont l'anode est le siège, la seule grandeur intéressante étant le potentiel propre de l'électrode.

Nous nous sommes donc proposé de préciser les conditions dans lesquelles on doit se placer pour obtenir le potentiel anodique d'une manière reproductible. Les expériences ont été effectuées sur des anodes d'acier inoxydable 18/8 dont le polissage était réalisé dans des mélanges d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Le potentiel de l'anode était déterminé par rapport à une électrode étalon (calomel saturé ou hydrogène normal). Il apparaît ainsi que lorsque le courant est établi, le système évolue en fonction du temps; la densité de courant et le potentiel tendent chacun vers une limite qui est atteinte d'autant plus rapidement que la densité de courant est elle-même plus élevée. Ces limites sont parfaitement reproductibles et il est aisé d'obtenir, dans ces conditions, une courbe de surtension anodique ayant une réelle signification physique. La courbe expérimentale que l'on obtient ainsi est représentée sur la figure 1.

Nous avons cherché à vérifier si la théorie de la surtension de R. Audubert, qui a déjà fait l'objet de nombreuses vérifications pouvait être appliquée au polissage électrolyque.

On sait que, suivant cette théorie, la surtension est reliée à la densité de courant, D, par l'équation

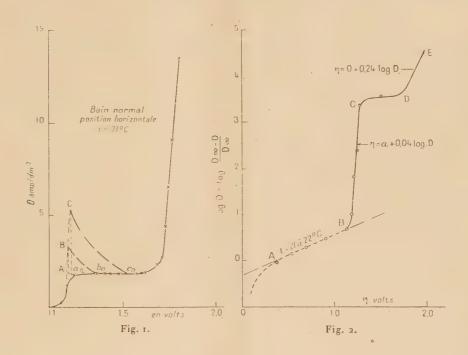
$$D = KA_s e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} \left(I - e^{-\frac{(\alpha + \beta) F \eta}{RT}} \right).$$

Dans cette relation, K représente une constante, A_s la concentration en ions dans la couche d'électrolyte immédiatement voisine de l'électrode, α et β les coefficients de transfert des réactions de décharge et d'ionisation, pour lesquels on a $\alpha + \beta \leq 1$.

Dans le cas du polissage, étant donné les fortes densités de courant utilisées, il est nécessaire de tenir compte du phénomène de diffusion qui a pour

^(*) Séance du 23 janvier 1950.

conséquence, comme on sait, de limiter l'accroissement de l'intensité pour les surtensions élevées. Pour cette raison, la concentration en ions, H_s, dans la couche immédiatement contiguë à l'électrode, ne peut être confondue avec



celle A_{∞} qui règne dans les régions profondes de la solution. On montre que si l'on désigne par D_{∞} la densité de courant au palier, la concentration A_s est liée à l'intensité D correspondante par

$$A_s = A_\infty \frac{D_\infty - D}{D_\infty}.$$

Par suite, en négligeant le processus d'ionisation qui ne joue pratiquement aucun rôle aux fortes densités de courant, l'équation de la surtension devient

$$\log \frac{D_{\infty}, D}{D_{\infty} - D} = \log K' + \frac{\alpha F \eta}{RT}.$$

La figure 2 représente la courbe expérimentale; cette courbe présente plusieurs domaines AB, BC, CD, DE, auxquels s'appliquent séparément la théorie de R. Audubert. Les parties rectilignes permettent de déterminer les coefficients de transfert d'énergie qui correspondent aux divers stades du phénomène. La région OAB est relative à la décharge des anions primaires de l'électrolyte, correspondant au domaine de surtension où intervient le phénomène d'ionisation. La région BC se rapporte à la décharge d'un anion secondaire; vers la fin de cette région on observe l'apparition du brillantage; l'oxygène moléculaire se manifeste à l'extrémité du palier CD. La région DE est caractérisée par un

fort dégagement d'oxygène et un polissage de très bonne qualité. Ces résultats montrent de plus que par des mesures à différentes températures il est possible d'atteindre les énergies d'activation des différents processus.

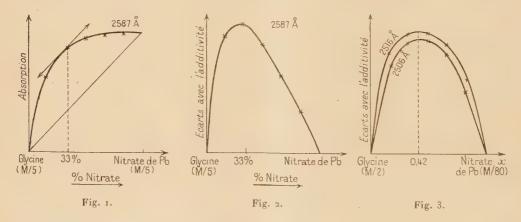
CHIMIE DES COMPLEXES. — Étude spectrographique du complexe glycine-nitrate de plomb en solution aqueuse. Note (*) de M^{ne} Ophélia Vartapétian, présentée par M. Paul Pascal.

Quelques auteurs ont déjà mis en évidence la formation de complexes entre la glycine et divers sels de plomb (1); en particulier Fuseya et Murato ont employé une méthode optique qui prête à discussion.

Il m'a paru intéressant de reprendre cette étude par la méthode des variations continues (2) appliquée à l'absorption lumineuse des mélanges de glycine et de nitrate de plomb (3).

J'ai opéré avec un spectrographe Hilger à optique de quartz et une lampe à hydrogène Chalonge et Lambrey. On photographie sur une même plaque et avec le même temps de pose, les spectres d'absorption de mélanges à volume constant et en proportions variables de glycine et de nitrate de plomb.

L'enregistrement de la partie intéressante des spectres (entre 2300 et 2700 Å) au microphotomètre Chalonge permet de déterminer à une constante près le coefficient d'absorption de chaque mélange.



Dans le cas des solutions équimoléculaires M, M/5, M/10, M/50, M/100, la courbe de l'absorption des mélanges en fonction de leur composition s'écarte beaucoup de la droite obtenue par additivité (fig. 1).

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ Fuseya et Murato, J. Phys. Chem., 34, 1930, p. 2001-12; Mapara et Patel, Kolloïd. Zeitung, 63, 1933, p. 291; Keefer et Reiber, J. Am. Chem. Soc., 63, 1941, p. 689-92.

^(?) P. Job, Ann. Chem., 9-10, 1928, p. 113.

⁽³⁾ J'ai choisi le nitrate de plomb à cause de sa solubilité notable dans l'eau.

Le maximum de l'écart se produit toujours pour une composition voisine de 66 % en glycine. Ceci fixe la proportion même des constituants dans le complexe. En solution aqueuse il est donc probable que deux molécules de glycocolle s'associent à une molécule de nitrate de plomb.

L'étude des solutions non équimoléculaires confirme ce résultat et permet d'évaluer la stabilité d'un tel composé.

Mélangeons un volume (1-x) de glycine de concentration Γ , à un volume x de nitrate de plomb de concentration $p\Gamma$; pour une certaine valeur de x appelée composition maximum, la concentration du complexe dans la solution sera maximum.

Au cours des mesures j'ai toujours employé des solutions plus concentrées en glycine qu'en nitrate de plomb, pour que les deux corps purs présentent des absorptions voisines, en outre parce que l'excès de glycocolle favorise la formation du composé. Dans ces conditions les courbes de l'absorption en fonction de la composition des mélanges présentent toutes un maximum assez accentué indépendant de la longueur d'onde choisie. L'abscisse du maximum de la courbe des écarts avec l'additivité détermine la composition maximum x (fig. 3).

Nous pouvons formuler la réaction donnant naissance au complexe

$$2 CO_2 H - CH_2 - NH_2 + Pb^{++} \Rightarrow [Pb(CO_2 H - CH_2 - NH_2)_2]^{++}.$$

La constante d'équilibre est (4)

$$K = \frac{C_{\text{glyc.}}^2 \times C_{\text{Pb++}}}{C_{\text{complexe}}}, \quad \text{ou} \quad K = \frac{\Gamma^2[(2p+1)x-1]^3}{(p-1)^2(1-3x)}$$

et l'erreur relative commise sur la constante d'équilibre :

$$\frac{d\mathbf{K}}{\mathbf{K}} = 3\left[\frac{2p+1}{(2p+1)x-1} + \frac{1}{1-3x}\right]dx.$$

A mesure que la dilution en glycine augmente, le complexe est de plus en plus dissocié, x tend vers la composition qui correspond aux proportions mêmes des constituants dans le complexe, c'est-à-dire vers la valeur 1/3, et l'erreur relative sur K atteint des valeurs considérables.

Je n'indiquerai ici que les résultats susceptibles d'une précision suffisante.

Con	centration				
en glycine	en nitrate de Ph	$p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$.	Composition maximum x .	К.	dK.
F	1/100	1/100	0,5	2,4.10-1	$0,3.10^{-1}$
1/2	1/20	1/10	0,4	2,1	0,4
1/2	1/80	1/40	0,42	1,9	0,35
1/5	1/200	1/40	0,352	2'	0,5

⁽⁵⁾ En assimilant les concentrations aux activités.

L'indétermination dx sur la composition maximum ne dépasse pas 0,01.

Les valeurs obtenues pour K (toutes voisines de 0,2) sont assez concordantes pour confirmer l'existence en solution aqueuse d'un composé d'addition entre le glycocolle et le nitrate de plomb, de faible stabilité:

$$(NO_3)_2^{-}[Pb(CO_2H-CH_2-NH_2)_2]$$

MÉTALLOGRAPHIE. — Confirmation micrographique de la réversibilité de la transformation conférant la fragilité de revenu aux aciers à basses teneurs en nickel et en chrome. Note de M. Pierre-A. Jacquet, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait que la fragilité de revenu de certains aciers faiblement alliés est un phénomène réversible (¹). La technique micrographique décrite antérieurement (²) nous a permis de révéler sur un acier à 0,30 % C, 3,25 % Ni, 1,65 % Cr, l'évolution structurale qui correspond à cette réversibilité.

1º Passage de l'état fragile à l'état tenace. — L'état fragile obtenu par trempe à l'huile à 850°, suivie d'un revenu de 24 heures à 525° et d'un refroidissement lent, possède la structure visible sur la figure 1. Après séjour de 45 minutes à 620° et trempe à l'eau, la structure se transforme (fig. 3) et devient du même type que celle de l'acier à l'état tenace (fig. 2), obtenu en faisant suivre la trempe à haute température d'un revenu de 15 minutes à 650° arrêté à l'eau. On note que le passage de l'état fragile à l'état tenace s'accompagne d'une baisse notable de la dureté Vickers mesurée sous charge de 2kg.

2º Passage de l'état tenace à l'état fragile. — L'acier tenace (fig. 2) est maintenu à 500° pendant des durées croissantes (jusqu'à 15 heures), puis trempé à l'eau. La nette définition des joints de grains qui caractérise l'état fragile apparaît dans les premières heures du traitement et se renforce ensuite (fig. 4).

La micrographie avant et après revenu de fragilisation montre que la transformation intéresse le volume entier des grains, et non pas seulement leurs limites. Le constituant déposé en masse compacte, sous forme d'un large liséré qui suit approximativement, en le débordant plus ou moins, le réseau intergranulaire, s'évanouit progressivement. Nous nous trouvons donc conduit à penser que l'un des éléments appartenant à ce constituant diffuse vers les joints pour s'y précipiter finalement.

Au cours du revenu de fragilisation les microconstituants sphéroïdisés, dispersés à l'intérieur des grains, présentent eux aussi une évolution. Leur nombre diminue et ceux qui subsistent montrent une coalescence progressive.

⁽¹⁾ Voir par exemple R. H. Greaves et J. A. Jones, J. Iron Steel Inst., 102, 1920, p. 171; H. Jolivet et R. Chouteau, Rev. Métallurgie, 40, 1943, p. 14.

⁽²⁾ P.-A. JACQUET, Comptes rendus, 229, 1949, p. 713.

On note, d'autre part, que la transformation dans le sens tenace fragile n'est pas accompagnée d'une variation appréciable de la macrodureté.



Fig. 1. — (× 2000). Trempe à l'huile à 850°, Revenu 24 heures à 525°, Refroidissement très lent. État fragile (résilience K. U. F. 2 kgm/cm²). Dureté Vickers = 334.



Fig. 2. — (×2000). Trempe à l'huile à 850°. Revenu 15 minutes à 650°. Trempe à l'eau. État tenace (résilience K. U. F. 13 kgm/cm²). Dureté Vickers = 290.



Fig. 3. — (× 2000). Éprouvette de la figure i revenue 45 minutes à 620° et trempée à l'eau. Dureté Vickers = 259.

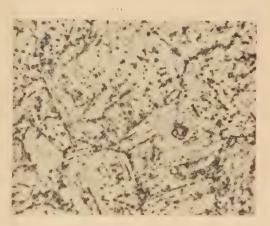


Fig. 4. — (× 2000). Éprouvette de la figure 2 revenue 15 heures à 500° et trempée à l'eau. Dureté Vickers = 280.

(Micrographies obtenues par polissage électrolytique suivi d'attaque dans la couche éthérée du réactif acide picrique-eau-éther.)

Il est important de souligner que la cinétique de la transformation réversible, déduite de l'étude micrographique, n'est pas la même pour tous les grains d'un spécimen donné, spécialement dans la zone de température de la fragilisation où existe une instabilité marquée. Ceci expliquerait :

- 1º La dispersion bien connue des valeurs de la résilience observées sur éprouvettes traitées dans des conditions identiques;
- 2° L'influence de faibles écarts dans les conditions du revenu (température et durée) sur la résilience ou, mieux, sur sa température de transition.

MÉTALLOGRAPHIE. — Étude aux rayons X de la fragilité de revenu d'un acier à faibles teneurs en nickel et en chrome. Note (*) de M^{me} Adrienne-R. Weill, présentée par M. Pierre Chevenard.

Les notables différences observées par M. P.-A. Jacquet (¹) dans la structure micrographique d'un acier nickel-chrome aux deux états tenace et fragile intéressent à la fois les joints et le volume entier des grains. Nous avons donc essayé de détecter au moyen des rayons X les transformations du réseau cristallographique.

1. Résultats des expériences. — Les éprouvettes polies électrolytiquement

sont celles qui ont été utilisées par M. P.-A. Jacquet (2).

A. État trempé à 850°.

- B. État tenace obtenu, soit : a. par trempe à 850° et revenu de 15 minutes à 650° arrêté à l'eau; b. à partir de l'état fragile par revenu de 45 minutes à 620° arrêté à l'eau.
- C. État fragile obtenu soit : a. par trempe à 850°, revenu 24 heures à 525° et refroidissement lent; b. à partir de l'état tenace, par revenu de 15 heures à 500° arrêté à l'eau.
 - D. Éprouvette trempée à 850° et revenue 2 heures à 500°.
- E. Éprouvette prise à l'état fragile a. et soumise à un revenu de 13 heures à 500° arrêté à l'eau.

Les clichés ont été pris par la méthode Debye-Scherrer en retour, ou en incidence rasante, avec le rayonnement du chrome et un collimateur cylindrique de o^{mm}, 6. Les résultats, dont les détails seront publiés ailleurs, peuvent se résumer comme suit :

- 1° Pour l'état trempé à 850° l'anneau (211) de la ferrite est extrêmement diffus. Comme on pouvait s'y attendre, le diagramme complet décèle la présence d'une petite quantité d'austénite retenue.
- 2° Les diagrammes des états tenace et fragile sont nettement différents. Le premier accuse la résolution de l'anneau (211) en $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ (fig. 1) et l'on peut voir la raie β sur l'original. Ceci n'a pu être mis en évidence que sur des échantillons polis électrolytiquement. Sur le second, la même réflexion est diffuse (fig. 2), présentant seulement un renforcement en $K\alpha_1$.
- 3° Les éprouvettes des états tenace b et fragile b, c'est-à-dire obtenues à partir des états respectivement fragile a et tenace a donnent, elles aussi, les types de diagramme correspondant à l'état final, ce qui confirme la réversibilité du phénomène. Toutefois, les différences d'aspect de l'anneau (211) sont

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 229, 1949, p. 713-715.

⁽²⁾ Comptes rendus, 229, 1949, p. 650.

moins accentuées, sans doute parce que les transformations ne sont pas aussi complètes.

4° Le spécimen D soumis après trempe à 850° à un revenu de 2 heures à 500° donne un anneau de retour (211) moins diffus que celui correspondant à l'état trempé à 850°, et moins flou que celui de la figure 2.

5° Pour l'éprouvette E, l'anneau est légèrement plus diffus que celui de la figure 2, beaucoup moins que celui de l'échantillon trempé à partir de 850°.



Fig. 1. - Éprouyette tenace.



Fig. 2. — Eprouvette fragile.

2. Discussion. — Ces différentes observations peuvent s'interpréter en admettant que les atomes de l'élément responsable de la fragilité entrent en solution dans le réseau de ferrite au cours du revenu dans la zone de sensibilisation et lui imposent de ce fait de fortes distorsions accompagnées de tensions internes (fig. 2).

Un tel mécanisme est en complet accord avec l'évolution de la structure micrographique étudiée par M. P.-A. Jacquet. Ce serait effectivement la diffusion, puis la séparation sur les joints de grains de l'élément entrant dans le réseau de ferrite qui provoquerait la fragilité. Les rayons X montrent, à certains stades, un réseau moins perturbé (éprouvette D) qu'à l'état typiquement fragile; cependant la micrographie révèle alors une précipitation générale extrêmement abondante, donc la concentration de l'élément en solution est probablement faible, mais les joints de grains nettement marqués laissent supposer une certaine fragilité, ce qui est conforme à des faits connus (3).

Ni la micrographie, ni les rayons X ne permettent de préciser avec certitude la nature de l'élément qui s'insère ou s'extrait du réseau de ferrite. Cependant, la netteté des modifications structurales révélées par les deux méthodes conduit à penser que cet élément n'est pas une impureté (phosphore, azote) de l'acier, mais bien le carbone lui-même. Le rôle de l'addition (chrome ou manganèse, ou molybdène, ou tungstène) est certainement fondamental dans

⁽³⁾ G. Vidal, Rev. Métallurgie, 42, 1945, p. 149.

⁴²

les processus de dissolution, de migration et de coalescence du constituant contenant le carbone; on pourrait rapprocher ce phénomène de celui qui est connu sous le nom de durcissement secondaire des mêmes types d'acier (*), précisément dans la zone de température où apparaît la fragilité.

CHIMIE THÉORIQUE. — Variation du Bond Number en fonction du terme coulombien. Note de M. Pierre Yvan, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans les trois méthodes d'approximation de la Chimie théorique : mésomérie (1), états de spin (2), et orbitales moléculaires (3), la valence libre F_r d'un atome de carbone r d'un hydrocarbure aromatique est définie comme étant la différence entre la somme des ordres de liaison π pour toutes les liaisons aboutissant à cet atome (Bond Number) et le maximum N que cette somme peut atteindre

$$\mathbf{F}_r = \mathbf{N} - \sum_{r} p_{rs}$$

en appelant p_{rs} l'indice de liaison π des atomes voisins r et s.

La valeur adoptée pour N dans la méthode des orbitales moléculaires (*) est égale à 1,68. Cependant, W. Moffitt (5) a montré que ce maximum est égal à 1 si l'atome de carbone considéré n'est lié qu'à un seul autre atome de carbone, à $\sqrt{2}$ s'il est lié à deux atomes de carbone et à $\sqrt{3}$ s'il est lié à trois atomes de carbone. A. Laforque (*) est arrivé au même résultat.

Ces calculs ayant été effectués pour des hydrocarbures, on peut se demander si ces valeurs restent valables quand la molécule contient des hétéroatomes. A cet effet, en admettant, avec W. Moffitt (5), que le couplage (et, par suite, l'indice de liaison π) entre l'atome considéré r et un atome voisin s est d'autant plus grand que ce dernier est lié à une chaîne plus courte, nous avons calculé (dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires) la valeur du Bond Number

$$S = \sum p_{rs}$$

(somme des indices de liaison π aboutissant à l'atome r représenté en caractère

^(*) E. C. Bain, Alloying Elements in Steel (A. S. M. U. S. A. 1939, p. 272).

⁽¹⁾ R. DAUDEL et A. PULLMAN, Comptes rendus, 220, 1945, p. 888; P. DAUDEL, R. DAUDEL, R. JACQUES et M. JEAN, Rev. Scient., 84, 1946, p. 489.

⁽³⁾ C. Vroelant et R. Daudel, Bull. Soc. Chim. France, 16, 1949, p. 36 et 217; Comptes rendus, 228, 1949, p. 399.

⁽³⁾ C. A. Coulson, Trans. Farad. Soc., 42, 1946, p. 196.

⁽⁴⁾ C. A. Coulson et H. C. Longuet-Higgins, Rev. Scient., 85, 1947, p. 929.

⁽⁵⁾ Trans. Farad. Soc., 45, 1949, p. 373.

⁽⁶⁾ Comptes rendus, 228, 1949, p. 1735; J. Chim. Phys. (sous-presse).

gras) pour la série de structures suivantes :

et pour celles qui s'en déduisent en échangeant R et C, en supposant que les hétéroatomes R d'une même stucture sont identiques et qu'ils n'interviennent que par leur terme coulombien α_r , sans perturber celui des autres atomes, non plus que les intégrales d'échange β .

Dans ces conditions, et si l'on suppose que les hétéroatomes R ne comportent qu'un électron π (cas de l'azote hétérocyclique, par exemple), on obtient, en faisant systématiquement varier $\alpha_r = a$ de $-\infty$ à $+\infty$:

$$S = \frac{2}{\sqrt{a^2 + 4}},$$

$$S = -\sum_{i=1}^{2} \frac{\alpha_{i} y_{3}^{i}}{y_{i}^{5} - y_{i}^{2} + 2},$$

avec $\alpha_1 = 2$, $\alpha_2 = 1$ et où y_1 et y_2 sont les deux plus petites racines de

$$y^3 + |a|y^2 - 2y - |a| = 0,$$

$$S = \frac{4}{\sqrt{a^2 + 8}},$$

$$S = \frac{-2y^3}{y^4 - 3y^2 + 6},$$

y étant la plus petite racine de

$$y^3 - |a|y^2 - 3y + 2|a| = 0$$

$$S = \frac{6}{\sqrt{a^2 + 12}},$$

$$S = \frac{-4y^3}{y^4 + 3},$$

y étant la plus petite racine de

$$y^3 + |a|y^2 - 3y - |a| = 0,$$

et des fonctions respectivement identiques à celles-ci pour les structures déduites des précédentes par échange de R et C.

Toutes ces fonctions sont représentées par des courbes en cloche, maximums pour a=0 (c'est-à-dire quand il n'y a pas d'hétéroatome). En accord avec les valeurs trouvées pour N par W. Moffitt et A. Laforgue, ce maximum est, suivant les cas, égal à 1, $\sqrt{2}$ ou $\sqrt{3}$. La valeur limite obtenue pour $|a|=\infty$ est égale à zéro pour les structures A, C, E et F, à 1/2 pour la structure B et à $\sqrt{2}$ pour la structure D.

Le tableau ci-dessous des valeurs de S pour les structures B et F donne une idée de la variation de ces fonctions

Structure B.... S
$$\sqrt{2}$$
 1,31 1,07 0,94 0,78 0,65 0,52 1/2 Structure F.... S $\sqrt{3}$ 1,62 1,42 1,11 0,74 0,39 0,04 0

Ces résultats justifient les calculs effectués sur des molécules hétéroatomiques (pyridine, quinoléine, etc.) quand on admet (et c'est en général le cas) les conditions que nous nous sommes imposées ici.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action de l'iode sur les composés organiques soufrés.

Thiohydantoines et dérivés. Note (*) de M. Pierre Chabrier et M^{ne} Klaudia Smarzewska, présentée par M. Marcel Delépine.

J. Bougault a montré que l'action de l'iode sur les composés organiques variait considérablement selon que l'on opérait en milieu bicarhonaté, carbonaté ou alcalin. Cette notion de variabilité du potentiel d'oxydation paraît capitale. La nature de l'action dépend de l'état du milieu. Nous nous sommes proposé d'étudier l'action de l'iode sur les composés organiques, plus spécialement les composés organiques soufrés, en opérant en milieu anhydre (éther, benzène), et en présence ou non d'amines primaires, secondaires ou tertiaires.

L'objet de cette Note est de signaler les modalités d'action de l'iode agissant sur quelques thiohydantoïnes [formules (I), (II), (III)] dans différentes conditions.

A. Action de l'iode en milieu éthéré sur les composés (I), (II), (III). — Si l'on dissout la diméthyldithiohydantoïne (I) dans l'éther, et que l'on ajoute une solution éthérée d'iode en quantité équimoléculaire, on n'observe pas de réaction après 3 jours de contact.

^(*) Séance du 23 janvier 1950.

Par contre, l'iode en solution éthérée réagit facilement sur le thioéther (2) de la diméthyldithiohydantoïne (II) en donnant, d'une part, l'iodométhylate [F 195° (IV)], insoluble dans l'éther, que l'on peut également obtenir par action directe de l'iodure de méthyle sur le composé (I), d'autre part, un composé coloré en brun F 145°, ayant vraisemblablement la formule (V)

Traité par l'iode en excès dans les mêmes conditions, le thioéther 4 de la diméthyldithiohydantoïne (III) se comporte très différemment de son isomère de position; on obtient un composé fortement coloré en violet F 135°, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, auquel les résultats de l'analyse élémentaire conduisent à attribuer la formule brute C₅H₈SN₂I₂; il y a donc eu désulfuration par perte vraisemblable de disulfure CH₃SSCH₃. Nous proposons la formule hypothétique provisoire (VI) pour représenter ce composé iodé.

B. Action de l'iode en milieu éthéré sur les composés (I), (II), (III), en présence de morpholine (amine secondaire). — Si l'on verse dans une solution éthérée de morpholine en excès, une solution éthérée de diméthyldithiohydanthoïne renfermant une molécule de diméthyldithiohydantoïne et deux molécules d'iode, on obtient immédiatement un précipité blanc abondant, constitué par l'iodhydrate de morpholine; le résidu d'évaporation de la solution éthérée traitée par une solution à 1 % de soude, abandonne un précipité F 164° (VII). La réaction s'exprime par l'équation suivante:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \text{C} \\ \begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{CS} \\ \text{CS} \quad \text{NH} \end{array} + 2 \, \text{I}_{2} + 6 \, \text{NH} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_{2} \quad \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{2} \quad \text{CH}_{2} \end{array} \\ \\ \rightarrow \quad 4 \, \text{I H NH} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \text{C} \\ \begin{array}{c} \text{N} \quad \text{C SN} \\ \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \text{N} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text$$

Cette réaction s'effectue de la même façon si, au lieu d'utiliser la morpholine, on emploie une autre base secondaire (pipéridine, dicyclohexylamine, etc).

Traités dans les mêmes conditions, les composés (II) et (III) conduisent selon le même principe aux composés (VIII) et (IX) fondant respectivement

à 222° et 82°

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ CH_3 \\ C \\ CH_3 \\ \end{array} \\ C \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array} \\ C \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array} \\ C \\ CH_3 \\ CH_4 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_4 \\ CH_4 \\ CH_5 \\$$

Propriétés. — La diisothiomorpholidyl-2.4 diméthyl-5.5 diazo-1.3 cyclopentane (formule VII) F 164°, est insoluble dans l'eau et les solutions alcalines, assez soluble dans l'acétone à froid, plus soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans le benzène. Les acides minéraux le dissolvent et le décomposent selon une réaction qui sera signalée ultérieurement. La solution acétonique de cette substance, additionnée d'iodure de méthyle, donne un diiodométhylate F 176°, qui sera étudié ultérieurement.

CHIMIE ORGANIQUE. — Recherches dans la série des analgésiques. Note (*) de MM. Albert Lespagnol et Jean Bertrand, présentée par M. Marcel Delépine.

Ces recherches ont été inspirées par le souci de grouper dans une même molécule certains éléments structuraux de médicaments analgésiques. Les composés que nous signalons ici se rattachent pour la plupart à la structure (A), où l'on peut retrouver à la fois les schémas de la diphényléthylamine, de la β -péthidine et de la métadone :

R-OH

$$CH_3$$
 CH_2
 CH_3
 CH_4
 CH_2
 CH_4
 CH_5
 CH_6
 CH_6
 CH_7
 CH_7
 CH_7
 CH_8
 CH_8

^(*) Séance du 30 janvier 1950.

Les dérivés que nous avons préparés et étudiés ont été obtenus par la suite de réactions schématisée ci-dessous (à propos du composé non substitué sur les noyaux aromatiques R = H).

Nous avions d'abord préparé le produit où $R = O CH_0$ et dans lequel l'atome d'azote était porteur de deux radicaux C_2H_0 . Mais, bien que nous n'ayons pas constaté chez ce composé de propriétés analgésiques, nous avons jugé bon de ne pas abandonner cette série avant d'avoir modifié ou supprimé le substituant R. On sait, en effet, que, si l'allure générale d'une molécule peut avoir une influence notable quant à l'apparition de propriétés pharmacodynamiques, les groupements substituants, greffés cà et là sur un schéma fondamental ont, eux aussi, une importance considérable. Nous n'en retiendrons pour exemple, dans la série qui nous occupe, que l'influence néfaste de la simple hydroxylation d'un noyau benzénique dans la métadone qui provoque un effondrement du pouvoir analgésique, de même que la différence d'activité constatée entre les composés N diéthylés et N diméthylés (1).

Signalons par ailleurs, qu'indépendamment des alcools tertiaires correspondant au schéma (A), nous avons également étudié les cétones du type (a) qui constituent des étapes intermédiaires de leur préparation.

Les dérivés suivants ont été préparés :

Dérivés du type (a) : aminocétones.

⁽¹⁾ BOCKMÜHL et EHRHART, Liebig's Ann. d. Chemie., 361, 1949, p. 52.

Dérivés du type (A): amino-alcools.

L'étude pharmacodynamique des produits que nous avons préparés n'a pas révélé chez eux des propriétés analgésiques notables. Nous pensons néanmoins que des essais de cet ordre, même infructueux, sont utiles à connaître pour l'étude des relations entre la structure et l'activité médicamenteuse.

CHIMIE ORGANIQUE. — OEstrogènes artificiels: Hydrogénations dans la série allénolique. Note de MM. Sylvestre Julia, Jean Jacques et Alain Horeau, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que dans les œstrogènes naturels, le noyau A est toujours aromatique et le noyau B l'est parfois (équilénine). Ruzicka, Müller et Mörgeli (¹) [voir aussi Remesow (²)] ont décrit un isomère de l'æstradiol : l'hexahydro-équilénine (I) dans laquelle, à l'inverse de l'æstradiol, le cycle A est saturé au lieu du cycle B, et dont l'activité biologique est bien inférieure à celle de l'hormone naturelle.

Il nous a paru intéressant de préparer dans la série allénolique un produit analogue, tel que (II) et dans lequel le cycle A est également hydrogéné. On pouvait penser obtenir ce produit par hydrogénation de l'acide diméthyléthyl-

⁽¹⁾ Helv. Chim. Acta, 21, 1938, p. 1394.

⁽²⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 55, 1936, p. 797.

allénolique lui-même (IIIa) par fixation de 2mol d'hydrogène.

CO OR

$$(III_a) R = HO, R' = H,$$

$$(III_b) R = R' = H,$$

$$(III_c) R = H, R' = CH_3,$$

$$(IV_a) R = H$$

$$(IV_b) R = CH_3,$$

$$(IV_c) R = C_2 H_5,$$

En pratique, l'agitation en atmosphère d'hydrogène de cet acide-phénol en solution dans l'acide acétique et en présence de platine d'Adams conduit, après fixation de 3^{mol} d'hydrogène, à un acide F 113°-114° qui ne contient plus de groupement hydroxyle.

Nous avions remarqué par ailleurs depuis longtemps que l'hydrogénation du méthoxy-ester éthylénique V_a par le platine de Vavon dans l'éther, après absorption d'une molécule d'hydrogène, se poursuivait lentement sans qu'il fut possible, dans des temps raisonnables, de voir l'arrêt de cette fixation. En opérant avec le platine d'Adams dans l'acide acétique, le phénomène est bien plus net (³) surtout si, après saturation de la double liaison aliphatique, au moment où la courbe d'hydrogénation subit une cassure nette, on élève la température de l'appareil aux environs de 50°. Dans ces conditions on parvient sans difficulté à fixer en tout 4^{mol} de gaz et à isoler un ester E_{14} 195°-198° dont la saponification conduit à un acide F 113°-114° se révélant identique au produit précédent.

CO OR

$$(V_a) R = CH_3O, R' = C_2H_5,$$

$$(V_b) R = H, R' = CH_3,$$

$$(V_b) R = CH_3 = C_6H_4 - C_6H_4 - CO - CH_2$$

De plus le désoxy-ester éthylénique (V_b) (F 60-61°), dont l'hydrogénation partielle nous avait permis antérieurement d'accéder à l'acide désoxy-allenolique (III_b) (4), fixe aisément lui aussi 3^{mol} d'hydrogène au total en opérant

⁽³⁾ Dans une communication privée, M. Pfeiffer, de Berlin, nous a fait part d'un résultat semblable et a supposé que la constitution du produit obtenu est bien celle qui se trouve démontrée dans la présente Note.

⁽⁴⁾ Horeau, Jacques et Julia, Comptes rendus, 227, 1948, p. 1278.

dans les conditions indiquées plus haut. Le produit obtenu après saponification est encore l'acide F 113-114°.

Cet ensemble de faits nous a amenés à considérer la formule (IV_a) comme vraisemblable, ce que nous avons vérifié en en effectuant la synthèse totale : nous faisons agir, selon Reformatzky, l' α -bromo-isobutyrate d'éthyle sur le tétrahydro-1.2.3.4 propionyl-6 naphtalène (5), le β -hydroxy-ester obtenu est déshydraté puis saponifié en acide (VI_a) (F 74-75°), dont l'ester paraphényl-phénacylé (VI_c) fond à 110°. L'hydrogénation de l'ester méthylique (VI_b) (E₁₂ 185-186°) effectuée en présence de platine d'Adams dans l'acide acétique conduit, après fixation d'une seule molécule d'hydrogène, à l'ester saturé (IV_b) qui est saponifié en acide (IV_a) (F 114-115°). L'épreuve du mélange montre que cet acide est identique aux trois produits précédents.

Nous avons vérifié en outre que l'ester tétralinique (IV_c), déshydrogéné par le soufre à 220° fournit, après saponification, un acide dont l'ester méthylique F_{71} ° est identique à un spécimen authentique de désoxy-allénolate de méthyle (III_c).

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur deux analogues de la chloromycétine. Note de MM. Buu-Hoï, Ng. Hoań, Pierre Jacquignon et Ng. H. Khôi, présentée par M. Marcel Delépine.

L'antagonisme biologique entre la vitamine H' (acide p-aminobenzoïque) et l'acide p-nitrobenzoïque et ses dérivés (¹) amène à penser que peut-être l'activité antibiotique remarquable de la chloromycétine [d-(—)-thréo-dichloracétamino-2 paranitrophényl-1 propanediol-1,3] pourrait être liée à une compétition entre ce corps et un métabolite hypothétique de stucture plus ou moins apparentée à celle de la vitamine H'. Cette hypothèse de travail nous a amené à synthétiser des molécules dans lesquelles le groupe paranitro chez la chloromycétine est remplacé par d'autres radicaux (halogènes, alcoyles, alcoyloxy, etc.). Nous décrivons ici la synthèse du (d, l)-thréo-dichloracétamino-2 parachlorophényl-1 propanediol-1,3 (I) et du (d, l)-thréo-dichloracétamino-2 parabromophényl-1 propanediol-1,3 (II) par une méthode analogue à celle qu'ont utilisée Long et Troutman (²) pour la chloromycétine elle-même, et récemment, Buu-Hoï et Khôi (³) pour un isomère méta de

⁽⁵⁾ Barbot, Bull. Soc. Chim. 4e série, 1930, 47, p. 1320.

⁽¹⁾ MILLER, J. Pharmacol. exper. Therapeut., 71, 1941, p. 14.

⁽²⁾ J. Am. Chem. Soc., 71, 1949, p. 2469.

⁽³⁾ Buu-Hoï et Khói, Comptes rendus, 229, 1949, p. 1343; Mentzer, Meunier et Molho-Lacroix, ibid., 230, 1950, p. 241, ont récemment rattaché la chloromycétine à la d-sérine à laquelle elle ressemble par sa chaîne latérale.

la choromycétine

- 1. L'ω-bromacétyl-4 chlorobenzène et l'ω-bromacétyl-4 bromobenzène (4)R—C₆H₄—CO—CH₂Br (R=Cl ou Br), substances déjà connues, sont convertis en amines au moyen de la réaction de Délépine : condensation avec l'hexaméthylènetétramine (solvant : chlorobenzène ; t°=50°), ce qui donne avec des rendements de 95 à 98 %, les composés d'addition quaternaires (4)R—C₆H₄—CO—CH₂Br, (CH₂)₆N₄ (le composé où R=Cl cristallise de l'éthanol en aiguilles incolores, F avec décomp. vers 180°). Ces corps, traités en milieu alcoolique (16 heures à 20°) avec ClH concentré, sont convertis en chlorhydrates de p-chlorophénacylamine (4)Cl—C₆H₄—CO—CH₂N H₂,ClH (cristallise de l'eau en aiguilles incolores, F 260° avec décomp.) et de p-bromophénacylamine (aiguilles incolores, F 258-259° avec décomp.) Rdt 80 à 88 %.
- 2. L'action de l'anhydride acétique (en milieu aqueux tamponné par l'acétate de Na) sur les sels d'amines précédents conduit à α-acétamino-p-chloracétophénone (a.Cl—C₆ H₄—CO—CH₂NHCOCH₃ (qui cristallise de l'acétate d'éthyle en aiguilles incolores, F 175°), et à α-acétamino-p-bromacéto-phénone (cristallise de l'acétone en aiguilles brillantes, F 187°) Rdt 68 à 75 %.
- 3. L'agitation des composés acétylés précédents avec du formol à 35 % en présence de CO₃HNa analytiquement pur (2 heures à 35° en milieu éthanol) conduit avec des rendements de 80 à 85 %, à α-acétamino-β-hydroxy-p-chloropropiophénone (qui cristallise de l'acétate d'éthyle en prismes incolores, F 118°), et à α-acétamino-β-hydroxy-p-bromopropiophénone (aiguilles incolores, F 142-143°) (4)R—C₀H₄—CO—CH (NHCOCH₃)—CH₂OH.
- 4. La réduction des cétones précédentes par l'isopropylate d'Al (2 à 3heures en solution dans l'isopropanol) conduit à (d, l)-thréo-parachlorophényl-1 acétamino-2 propanediol-1.3 (qui cristallise de l'alcool en aiguilles feutrées incolores, F 165°), et à (d, l)-thréo-parabromophényl-1 acétamino-2 propanediol-1.3 (qui cristallise de l'acétate d'éthyle en prismes incolores, F_{inst} vers 180°) (4)R—C₆H₄—CHOH—CH (NHCOCH₃)—CH₂OH. Nous n'avons obtenu qu'un seul isomère dans chaque réduction, et, par raison d'analogie avec le cas de la chloromycétine, nous attribuons la configuration thréo aux corps obtenus.
- 5. Le traitement par ClH à 5% ($t^0 = 95^\circ$; 2 heures) des amides précédents donne, après alcalinisation à la soude, le (d, l)-thréo-parachlorophényl-1 amino-2 propanediol-1.3 (qui cristallise du benzène en prismes incolores, F123°), et le (d, l)-thréo-parabromophényl-1 amino-2 propanediol-1.3 (fines aiguilles

incolores, F 108°, rougissant par conservation)

$$_{(4)}R-C_{6}H_{4}-CHOH-CH(NH_{2})-CH_{2}OH.$$

6. Ces bases libres, chauffées 2 heures au bain-marie avec un excès de dichloracétate de méthyle, conduisent à (d, l)-thréo-parachlorophényl-1 dichloracétamino-2 propanediol-1.3 (qui cristallise du benzène en fines aiguilles incolores, F 111°), et à (d, l)-thréo-parabromophényl-1 dichloracétamino-2 propanediol-1.3 (qui cristallise du benzène en fines aiguilles, F 118°). D'après des tests préliminaires in vitro, les composés (I) et (II) présentent une certaine activité contre le Shigella paradysenteriæ.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèses dans la série de l'anthracène. Note de M. Paulus de Bruyn, présentée par M. Marcel Delépine.

Sandin, Kitchen et Fieser (1) n'ont pu obtenir le tétraméthyl-1.2.9.10 anthracène par suite de l'extrême oxydabilité de ce corps.

J'ai donc préparé deux mésodiméthylanthracènes portant des substituants en 1.2, qu'on peut bien considérer comme les premières substances connues de cette série : le triméthyl-2.9.10 chloro-1 anthracène C₁₇ H₁₅ Cl, F 88° (²) (alcool) picrate F 130° (benzène), et le diméthyl-9.10 diméthoxy-1.2 anthracène C₁₈ H₁₈ O₂, F 101°-102° (alcool) picrate F 111° et 121° (alcool). Le premier est légèrement oxydable en solution benzénique, le deuxième est parfaitement stable. Notons que les points de fusion du triméthyl-2.9.10 chloro-1 anthracène et de ses dérivés sont très voisins de ceux du diméthyl-9.10 éthyl-2 anthracène et de ses dérivés correspondants.

Pratiquement, il n'y avait jusqu'ici que deux méthodes très limitées pour la préparation de mésodiméthylanthracènes : celle de Bachmann et Chemerda (1938) et celle de Sandin et Fieser (1940). La première qui est une simple application, non dépourvue d'élégance cependant, de la méthode de déméthoxylation de Ziegler (³), semble s'appliquer plutôt aux anthraquinones β-alcoylés. La deuxième, trop empirique, s'appliquait aussi aux anthraquinones α-alcoylés, mais échouait déjà dans le cas de la diméthyl-1.4 anthraquinone. La méthode que j'ai développée moi-même (⁴) semble bien être la plus générale et a surtout l'avantage de s'appliquer à des substituants autres que des alcoyles tels que méthoxy, halogènes et même à des substituants azotés.

Aussi ai-je préparé [en plus du diméthoxy-1.2 mentionné plus haut et du

⁽¹⁾ J. Am. Chem. Soc., 65, 1943, p. 2018.

⁽²⁾ Tous les points de fusion ont été pris au bloc Maquenne (fusion instantanée).

⁽³⁾ Ziegler et Thielmann, Ber., 56, 1923, p. 1740; Ziegler et Schnell, Ann., 437, 1924, p. 227.

⁽⁴⁾ Comptes rendus, 228, 1949, p. 1809 et 1953.

méthoxy-1 anthracène C₁₇H₁₆O, F_{70°} (alcool); picrate F_{158°} (benzène) et le diméthyl-9.10 diméthoxy-1.5 anthracène C₁₈H₁₈O₂, F_{144°} (alcool); picrate F_{178°} (benzène). Les diméthylanthracènes substitués en 1.4 ont un intérêt supplémentaire, car on n'a pas pu préparer par la méthode de Sandin et Fieser le tétraméthyl-1.4.9.10 anthracène à partir de la diméthyl-1.4 anthraquinone (⁵). Je n'ai pas encore pu disposer de la diméthyl-1.4 anthraquinone, mais le quinizarine diméthyléther m'a donné ce qui serait le diméthyl-9-10 diméthoxy-1.4 anthracène C₁₈H₁₈O₂, F_{79°} (alcool); picrate F_{170°} (benzène). Les solutions de ce corps ont une belle fluorescence verte. Son picrate, très noir, est très peu soluble dans le benzène à froid. J'ai quelques doutes sur la constitution de ce corps et la structure d'un diméthyl-1.10 diméthoxy-4.9 anthracène ne me semble pas exclue. La même réserve est valable pour un produit analogue décrit dans la littérature (⁶).

J'ai préparé encore le diméthyl-9. 10 iodo-1 anthracène C₁₆H₁₃I, F 179-180° (avec resolidification et sublimation rapide vers 250°) (alcool), le diméthyl-9. 10 éthyl-2 anthracène C₁₈H₁₈, F 88° (alcool); picrate F 136° (benzène) et le diméthyl-9. 10 diméthylamino-2 anthracène C₁₈H₁₉N, F 120° (alcool).

Ce dernier corps a été préparé à partir de la diméthylamino-2 anthraquinone. Cette quinone n'avait été obtenue jusqu'ici que par une voie extrêmement longue et laborieuse (7). Je l'ai obtenue sans la moindre difficulté en chauffant l'amino-2 anthraquinone (20⁸) avec du carbonate de sodium anhydre (100⁸) du KOH (5⁸) et du sulfate de méthyle (100^{cm³}) à 140° (1 heure) et ensuite à 170° (2 heures).

C'est là la preuve que la méthode générale (*) de préparation de mésodiméthylanthracènes donne aussi des résultats dans le cas de corps azotés.

Le travail est poursuivi. Les détails seront publiés ultérieurement.

CRISTALLOGRAPHIE. — Au sujet des deux groupements épitaxiques iodure d'ammonium-mica et bromure d'ammonium-sel gemme. Note (*) de M. Louis Royer, présentée par M. Charles Mauguin.

Je me propose dans la présente Note de signaler et de compléter deux exemples d'épitaxie dont j'ai eu connaissance récemment seulement et qui viennent corroborer des observations que j'ai publiées antérieurement.

1. On sait que certains halogénures alcalins orientés sur un clivage de mica,

⁽⁵⁾ SANDIN et KITCHEN, J. Am. Chem. Soc., 67, 1945, p. 1305.

⁽⁶⁾ Dufraisse, Velluz et Velluz, Comptes rendus, 208, 1939, p. 1822.

⁽⁷⁾ Allais, Ann. de Chim., [12], 2, 1947, p. 776.

^(*) Séance du 6 février 1950.

de sorte qu'une de leurs faces $a^{1}(111)$ coıncide avec le plan p(001) du mica, apparaissent, surtout quand les cristaux sont de petite taille, sous forme de triangles équilatéraux ayant un de leurs côtés parallèle à la rangée [100] du mica. Cela rend possible deux positions différentes I et II que l'on observe effectivement au cours du même essai sur le même clivage de mica. J'ai trouvé qu'il pouvait en être autrement avec l'iodure d'ammonium (1) qui, sur un clivage frais de muscovite, peut donner des plages à orientation unique, les cristaux orientés présentant tous soit la position I, soit la position II.

Cet exemple d'orientation particulière de NH, I sur la muscovite était jusqu'ici resté unique.

Un second cas analogue vient d'être cité par Willems (²). Suivant cet auteur, les cristaux sénaires de l'α-hydroquinone sont orientés lorsqu'ils se déposent sur un clivage de mica. Ils peuvent occuper indifféremment trois positions distinctes tournées l'une par rapport à l'autre de 60° autour de la normale au plan d'accolement de telle manière que la rangée [0004] de l'hydroquinone coincide avec l'une des trois rangées [100], [110], [110] du mica. Mais en provoquant ces orientations sur un clivage frais de muscovite, Willems observe que fréquemment il y a des plages où la totalité des cristaux orientés ne présente qu'une seule des trois positions possibles. Et les contours de ces plages à orientation unique de cristaux d'hydroquinone sont déterminés par les mêmes facteurs que ceux que j'ai été conduit à invoquer dans le cas de l'orientation unique de NH, I. En plus, comme je l'avais observé dans le cas de NH, I, Willems précise que ce phénomène d'orientation unique des cristaux d'α-hydroquinone ne se produit que sur le mica muscovite à l'exclusion des autres micas.

2. Dans ces essais d'épitaxie, la muscovite se singularise de tous les autres micas et l'on ne peut pas ne pas se demander quelles sont les raisons de son comportement particulier.

J'avais pensé que dans le cas de la muscovite et de NH, I, cette orientation unique pouvait être due au fait que les valeurs des paramètres sont très voisines dans ces deux espèces. C'est là certainement une condition nécessaire, mais pas suffisante. En effet, je n'ai jamais pu réaliser une orientation unique de RbI sur de la phlogopite bien que l'écart entre les paramètres de ces deux cristaux soit aussi minime que dans le cas muscovite-NH, I. Les résultats négatifs sur la phlogopite paraissent indiquer qu'il doit y avoir autre chose qui intervient.

⁽¹⁾ Bulletin Soc. franç. de Minéralogie, 51, 1928, p. 76-82.

⁽²⁾ Zeitschrift f. Kristallographie, 105, 1943, p. 144.

Or, les travaux récents de S. Tolansky et G. Morris (3) éclairent cette question d'un jour nouveau.

En déterminant les épaisseurs de nombreuses lames de clivage de muscovite, phlogopite, biotite, lépidolite par une méthode interférentielle, ces auteurs mettent en évidence que toutes ces lames présentent de nombreuses marches d'escalier. La surface de ces marches est toujours de très faible étendue, sauf dans la muscovite où elle peut atteindre en moyenne un centimètre carré. Parmi tous les micas, seule la muscovite donne donc par clivage des lames pouvant renfermer des plages de quelque étendue à surface rigoureusement plane et d'une homogénéité parfaite. Dans tous les autres micas, ces plages ont des dimensions beaucoup plus réduites, souvent infimes.

A mon avis, c'est l'existence de ces plages homogènes dans la muscovite qui rend possible dans certains cas l'orientation unique de cristaux déposés tandis que l'absence quasi totale de ces mêmes plages dans les autres micas ne permet pas à cette orientation unique de se manifester.

3. Comme je l'ai montré (*) la théorie prévoit et l'expérience confirme que des accolements non parallèles sont possibles entre sels haloïdes alcalins à structure NaCl (paramètre a) et ceux à structure CsCl (paramètre a') toutes les fois que se trouve vérifiée la relation $a = a'\sqrt{2}$.

J'ai pu obtenir, entre autres, sur la face b^{4} (110) d'un cristal de Na Cl des cristaux de NH₄Br accolés à celle-ci par la face b^{4} (110) et tournés par rapport au cristal support de 90° autour de la normale à la face b^{4} (110) commune.

Cet exemple est resté longtemps unique.

Un deuxième groupement épitaxique du même genre vient d'être réalisé par G. M. Schwab (5) suivant une technique très différente de celle que j'avais employée dans le cas de NH₄Br-sel gemme.

Il se rapporte aux deux substances bromure de thallium (cristaux à structure CsCl; a'=3,97 Å) et bromure d'argent (cristaux à structure NaCl; a=5,77 Å). On voit que la condition $a=a'\sqrt{2}$ se trouve remplie avec une approximation suffisante pour qu'il y ait épitaxie entre ces deux sels.

Aussi Schwab observe-t-il entre ces deux corps AgBr-TlBr un groupement épitaxique identique à celui que j'ai signalé avec NH₄Br sur une face b¹ (110) de NaCl. Toutefois dans le cas étudié par Schwab, c'est l'halogénure alcalin à structure CsCl qui joue le rôle de cristal support tandis que dans le cas de NH₄Br-NaCl, c'est l'halogénure alcalin à structure NaCl qui m'a servi de cristal support.

⁽³⁾ The Mineralogical Magazine, 28, 1947, p. 137-145.

⁽⁴⁾ Bulletin Soc. Franç. de Minéralogie, 51, 1928, p. 92-100.

⁽⁵⁾ Zeitschrift f. anorganische Chemie, 254, 1947, p. 241-250.

MINÉRALOGIE. — Sur un nouveau silicate phylliteux : la Allevardite. Note de M¹¹⁰ Simonne Caillère et M. Stéphane Hénin, présentée par M. Charles Mauguin.

En 1926, Legh Powell a découvert à La Table, près d'Allevard, un minéral

d'aspect papyracé.

Diverses tentatives d'identification ont amené à le rapprocher successivement de la kaolinite (1), du mica (2) ou d'une palygooskite (3), sans toutefois que l'ensemble des caractères déterminés concorde totalement avec ceux d'aucune de ces trois espèces.

L'analyse chimique (¹), comparée avec celle d'une muscovite et d'une kaolinite, montre une teneur en SiO₂ à peu près identique pour les trois minéraux, mais le minéral d'Allevard possède une quantité plus faible de Al₂O₃. Par contre, des éléments secondaires Fe₂O₃, CaO et Na₂O viennent compenser ce déficit d'alumine.

L'analyse thermique fournit une courbe assez difficile à classer. Le fait le plus remarquable est qu'elle peut être modifiée d'une manière notable si l'échantillon est traité par divers agents chimiques et en particulier par le carbonate d'ammonium (4).

Ce comportement suggère que le corps possède une structure aisément

pénétrable par les ions.

L'examen de plaquettes aux rayons X met en évidence une équidistance principale (001) de 22,5 Å, ainsi qu'une seconde (002) de 11 Å. Cette équidistance anormalement élevée conduit à penser qu'il s'agit d'un type de montmorillonite, dont les feuillets sont séparés par plusieurs couches d'eau. Un diagramme du minéral imbibé de glycérol montre que l'équidistance (001) passe à 25,6 Å. Le deuxième ordre se situe alors à 12,8 Å et l'on observe de nombreuses raies correspondant à des équidistances d'ordres supérieurs. Après chauffage à 500°, le diagramme s'apparente à celui du mica, l'équidistance principale étant de 9 Å. Ainsi il semble que l'on puisse conclure qu'il s'agit d'un produit très hydraté.

La courbe de perte de poids, au contraire, fait apparaître un départ d'eau hygroscopique assez faible de l'ordre de 3 %, donc incompatible avec la conclusion précédente.

D'après ces données, il semble que le minéral soit constitué en majeure partie par deux feuillets type mica séparés, par une couche de molécules d'eau,

⁽¹⁾ S. Caillère, Comptes rendus, 198, 1934, p. 1795.

⁽²⁾ E. Lemoine, Bull. Hist. Nat. Savoie, 23, 1935, p. 199.

⁽³⁾ S. CAILLÈRE et S. HENIN, Comptes rendus, 222, 1946, p. 238.
(4) S. CAILLÈRE et S. HENIN, Ann. Agronomiques, 1^{re} série, 1947, p. 150.

de la paire de feuillets suivante. Cet assemblage est d'ailleurs le plus fréquent. L'existence de nombreuses lignes peu intenses sur le diagramme de rayons X, se déplaçant avec le degré d'hydratation, indique qu'il existe des combinaisons de feuillets mica et de couches d'eau autres que celle que nous venons de décrire.

La courbe dilatométrique montre une contraction due au départ de l'eau hygroscopique, puis un palier presque horizontal jusqu'à la température de 600° environ, à laquelle le minéral se déshydrate et la structure s'effondre. Il subit alors une dernière contraction. Le comportement est analogue à celui d'un mica hydraté.

Le diagramme de rayons X s'apparente par certains caractères à ceux des corps fibreux, ainsi se trouve confirmé un aspect du minéral signalé antérieurement (*), (*). En vue de préciser sa texture, nous avons demandé à M¹¹⁰ Mathieu-Sicaud de l'étudier au microscope électronique. L'examen des préparations fait apparaître un aspect rubané extrêmement curieux de la phyllite dont les rubans sont parfois plus ou moins repliés.

On peut dire alors qu'il s'agit de pseudo-fibres, ce qui concilie les différentes observations.

Étant données les propriétés très particulières de ce minéral, nous croyons pouvoir le considérer comme une espèce nouvelle, pour laquelle nous proposons le nom de *allevardite*.

GÉOLOGIE. — Sur la terminaison orientale du massif de Grande Kabylie et de sa couverture sédimentaire (Algérie). Note de M. Louis Duplan, présentée par M. Charles Jacob.

Au Nord-Ouest du Col de Chellata, dans le haut bassin de l'Oued Sébaou, aux Béni Assène, se termine le massif de Grande Kabylie, tandis que plus au Sud-Est le massif calcaire de Chellata indique le prolongement de la chaîne du Djurdjura. La présente Note a pour objet la description de ces deux régions, séparées par la ligne de crête qui court du Col de Chellata au Col de Tizi N'Cherea.

Le massif de Grande Kabylie, qui s'ennoie vers l'Est sous l'Oligocène transgressif, est constitué par un socle de schistes à séricite, par des schistes du Houiller et par une couverture post-hercynienne de grès rouges triasiques, de calcaires liasiques et de calcaires du Lutétien supérieur. Au point de vue structural on peut y distinguer : au Sud une région Sud-tabulaire; au Nord-Ouest et au Sud-Ouest, au contraire, un pays qui révèle la présence de six écailles poussées vers le Nord-Ouest, affectant socle et couverture post-hercynienne.

Dans leur partie médiane, à Sidi Adb Er Rhamanne, ces écailles se chevauchent suivant

⁽⁵⁾ M. Déribéré, Bull. Soc. Fr. Min., 66, 1943, p. 222.

des surfaces inclinées 50°; l'angle tombe à 20° à peine à l'approche des terminaisons de ces accidents, à Taourirt et à Beni Assène.

Au Sud-Est du socle kabyle, le massif de Chellata représente le prolongement de la chaîne calcaire du Djurdjura, selon le dispositif suivant. Le Djurdjura se lamine complètement à 2km à l'Ouest du Col de Chellata, sous le contact frontal du massif kabyle. Dans ce dernier accident qui se poursuit jusqu'au Col de Tizi N'Cherea, s'enracinent, d'une part, une écaille sub-verticale de Trias et de Lias qui forme la crête de l'Azrou N'Aït Zikki, et, d'autre part, deux autres vastes écailles qui ont déferlé vers le Sud-Est en véritables plis couchés et qui constituent la majeure partie du massif de Chellata. De ces deux écailles, l'écaille inférieure est un pli couché à cœur de Houiller, enveloppé de Keuper et de Lias. Son flanc normal, largement étalé, est recouvert localement par des marnes danomontiennes discordantes et trangressives. Le slanc inverse n'est conservé que sur la bordure, orientale du pli. A sa périphérie, cette écaille chevauche l'Oligocène et le Crétacé inférieur. La surface de contact est inclinée à 60° à la Zaouïa de Chellata et à 20°, au contraire, sur la bordure orientale, à Tizin N'Cherea. L'écaille supérieure forme un vaste lambeau de recouvrement, comportant des calcaires vermiculés du Muschelkalk, des grès rouges du Keuper et des calcaires du Lias. Ce lambeau est entièrement isolé de sa racine, celle-ci étant représentée par des copeaux de Muschelkalk et de Lias pincés verticalement dans l'accident de bordure du massif kabyle. Enfin de petites klippes de Trias ont été respectées par l'érosion entre le lambeau de recouvrement et sa racine.

La description précédente met en évidence la participation de mouvements d'âges variés. La formation des écailles poussées en direction du NW qui, à la terminaison orientale du massif kabyle, découpent le socle de ce massif ainsi que sa couverture jusqu'au Lutétien supérieur compris, est antéoligocène. Quant aux grands plis couchés au Sud qui affectent le massif de Chellata dans le prolongement de la chaîne du Djurdjura, ils sont par contre post-oligocène. Cette observation est en plein accord avec l'attribution, faite par J. Flandrin (¹), des dernières phases tectoniques du Djurdjura au paroxysme alpin.

GÉOLOGIE. — La genèse de certains sables rouges en Afrique équatoriale française. Note de M. ÉDOUARD ROCH, présentée par M. Charles Jacob.

Le centre administratif de Kélo se trouve à 300km au Sud-Sud-Est de Fort-Lamy, capitale du territoire du Tchad, et à mi-distance du fleuve Logone et des Plateaux lakkas, dans une plaine occupée par une formation dépassant 100m de puissance, dont l'âge néogène est probable et que nous nommons Sables de Kélo. Siliceux, tantôt fins, tantôt grossiers, souvent argileux, ils sont habituellement de couleur blanche ou jaune-crème, ainsi que le montrent les déblais des puits; mais il arrive que, sur de vastes étendues, les sables, parfois cimentés en grès, offrent une belle teinte rouge brique.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 206, 1938, p. 1131-1134.

Le pays de Kélo était autrefois armé d'une cuirasse ferrugineuse latéritique, concrétionnée, aujourd'hui morcelée par l'action des eaux courantes; aussi les affleurements de cette roche dessinent-ils à la surface du sol, des festons précédés de buttes-témoins. Suivant une coupe et sur quelques mètres d'épaisseur, on observe entre la cuirasse et les sables blancs, un niveau de pisolites ferrugineux supporté par un niveau de sables rouges. En plan, suivant le caprice de l'érosion, il arrive que les deux horizons rutilants couvrent de grandes étendues: tel est le cas à Bongor Han-han, au Nord de Gounou Gaya, où ils atteindraient une puissance voisine de 10 mètres.

Une telle disposition, souvent observable, confirmée au surplus par l'examen microscopique des grès, suggère que les sables et les grès rouges ont été colorés per descensum par les sels de fer de la cuirasse. Les grains quartzeux, anguleux, sont irrégulièrement répartis dans une gangue essentiellement formée de sphérolites d'un hydrate de fer qui est très probablement de la gœthite : les sphérolites sont juxtaposés et séparés par une sorte de polygonage de retrait d'un gel colloïdal, provòqué par une recristallisation tardive accompagnée de dessiccation. La gœthite pénètre dans les feptes les plus ténues du quartz parfois corrodé; de fait, la gœthite contient aussi des vacuoles remplies d'opale et celles-ci sont assez nombreuses et assez grandes pour suggérer des poches de dissolution ultérieurement remplies.

Le processus de formation semble avoir été le suivant : 1° imprégnation du sable par l'hydrate de fer colloïdal en suspension dans une cau susceptible de dissoudre le quartz [abondance de l'opale, aspect corrodé (?) de certains quartz, espacement des grains dans la gœthite]; 2° cristallisation du gel ferrique en sphérolites de gœthite et dessiccation, remaniement de l'opale.

Ajoutons qu'il existe près de Kélo, à quelques mètres de profondeur seulement dans les sables, des bancs (ou des lentilles) d'une cuirasse plus vieille que la précédente. Il s'agit probablement de celle que J. Flandrin vient de signaler dans un rapport sur l'hydrogéologie du Tchad (décembre 1949), bancs qui ont été recoupés par sondages dans la région de Fort-Lamy.

Les berges du Logone montrent, en ravinement au-dessus des Sables de Kélo, des limons brun chocolat, à concrétions calcaires, déposés anciennement par le fleuve; au contact des deux formations, on recueille des débris de la cuirasse.

Il a donc existé vers la fin du dépôt des Sables de Kélo et après celui-ci, deux périodes durant lesquelles se sont produites des actions latéritisantes qui ne se sont plus répétées depuis. Ainsi s'explique la formation de certains sables et grès rouges, comme on en trouve souvent à différents niveaux de la série stratigraphique depuis l'Antécambrien supérieur.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — Amplitude de la variation annuelle de la température moyenne de l'ozone atmosphérique dans les régions polaires. Note de M^{me} Arlette Vassy et M. Étienne Vassy, présentée par M. Pierre Lejay.

L'un de nous a donné en 1936 (1) la définition et une méthode de détermination de la température moyenne de l'ozone atmosphérique; et nous avons appliqué cette méthode à des mesures systématiques de température pour la première fois au Maroc en 1937 (2).

Utilisée ensuite pour les mesures d'ozone effectuées par Barbier, Chalonge et Vassy à Abisko pendant l'hiver 1934-1935, la méthode a révélé une variation systématique et importante au fur et à mesure de l'augmentation de la durée du jour (³). Ainsi la température moyenne était en gros de — 80° C au début de janvier, — 30° C au début de février, — 10° C au début de mars. Il nous a paru intéressant de voir ce que devenait cette température moyenne durant les mois d'été où la stratosphère des hautes latitudes reçoit le rayonnement solaire pendant une durée prolongée et même sans interruption pendant plusieurs semaines à l'époque du solstice.

Nous avons donc photographié des spectres du Soleil à Uppsala (59°52' lat.N) et à Abisko (68º20'N) entre le 1er et le 6 août 1949. Le spectrographe visait directement le Soleil sans interposition de lentille, le temps de pose était de 30 secondes. Les plaques (Kodak Process Regular) étaient étalonnées au moyen de la lumière d'un tube à hydrogène affaiblie par différentes grilles de densités connues. Les spectres d'Abisko, en raison du mauvais temps persistant qui a régné en Scandinavie ce dernier été, ont tous été pris à travers une atmosphère chargée d'humidité; ceux d'Uppsala par temps beau avec quelques nuages. Aussi les spectres d'Uppsala permettant l'utilisation des masses d'air traversées pour la construction de droites de Bouguer, c'est par comparaison avec cette station que nous avons fait les déterminations d'Abisko. La vapeur d'eau présente en effet, comme nous l'avons déjà signalé (4), des bandes d'absorption dans l'ultraviolet, qui viennent se superposer de façon gênante dans la région des bandes de Huggins; ainsi nous avons trouvé une absorption relativement forte entre 3350 et 3200 que nous croyons bon de signaler car elle peut venir fausser les mesures d'épaisseur réduite d'ozone, surtout si l'on opère à basse altitude.

Les mesures faites à Uppsala portent sur des masses d'air allant de 1,365 à midi vrai à 2,58, celles d'Abisko effectuées vers le milieu de la journée sur des

⁽¹⁾ E. Vassy, Comptes rendus, 203, 1936, p. 1363.

⁽²⁾ Comptes rendus, 207, 1938, p. 1232.

⁽³⁾ Comptes rendus, 208, 1939, p. 1518; Nature, 144, 1939, p. 284. (4) Journ. Phys., 10, 1939, p. 411.

masses d'air de l'ordre de 1,50 à 1,60; pour comparer à Uppsala nous devons tenir compte, dans le calcul de la diffusion moléculaire, de l'altitude d'Abisko qui est de 386.

Les épaisseurs réduites obtenues étaient de 2^{mm},72 à Uppsala le 6 août et de 2^{mm},74 à Abisko le 1^{er} août, mesures un peu au-dessus de la moyenne donnée par Tönsberg et Olsen (*) pour cette époque de l'année et pour Tromsö (70°).

Le simple examen du graphique donnant les épaisseurs montre que la température moyenne est élevée. Le calcul basé sur les coefficients d'absorption correspondant aux minima donne pour Uppsala une température moyenne de + 25°C, et pour Abisko elle est légèrement plus élevée: + 30°C. Cette valeur de 30° est en bon accord avec l'extrapolation des valeurs déterminées en 1934 et rappelées au début de cette Note.

Par contre, elle est très différente de la valeur que l'on peut calculer en utilisant, d'une part, les sondages de Rolf à Abisko extrapolés au-dessus de 20km, et, d'autre part, la répartition verticale donnée par Meetham et Dobson (mesures faites en mai et juin). Mais l'on peut remarquer que: 1° cette extrapolation présente une incertitude, et 2° les mesures de répartition verticale de Meetham et Dobson ont été faites par situation anticyclonique, alors que nous avons fait nos mesures dans une situation météorologique très différente. La question se pose de savoir si la répartition verticale de l'ozone n'est pas très différente dans les deux cas.

PALÉOBOTANIQUE. — Sur une flore d'âge oligocène de Cervera (Catalogne). Note de M. Georges Depape, présentée par M. Roger Heim.

Les plantes fossiles qui font l'objet de cette Note ont été récoltées par M. R. Bataller, professeur à l'Université de Barcelone. Les restes de plantes se trouvent dans un calcaire lacustre d'âge Sannoisien moyen, qui affleure aux limites des provinces de Lérida et de Barcelone, à l'Est de Cervera, auprès de la route de Madrid à la Junquera, entre les kilomètres 526 et 530.

Grâce à ces nouvelles récoltes de M. Bataller, j'ai pu réviser et compléter l'étude de cette flore oligocène signalée déjà par Fliche (').

Voici la liste des espèces que j'ai reconnues : celles marquées d'un astérisque sont signalées pour la première fois.

Fougères: Acrostichum (Chrysodium) Lanzwanum (Vis.) Reid et Chandler; Dryopteris (Aspidium) dalmatica (Heer) Dep.

⁽⁵⁾ Geophys. Publ., 13, no 12, 1944.

⁽¹⁾ FLICHE, Bull. de la Instit. Catalan Hist. Nat., Vol. 6, n° 8-9, 1906, p. 115-133, 1 pl., 2 fig. text., Barcelona; Id., vol. 8, n° 7, 1908, p. 77-87, 2 pl.; Depape, Id., vol. 31, n° 7, 1931, p. 15, 2 pl.

Gymnospermes. Podocarpus eocenica Ung.

Monocotylédones. Palmiers : Sabal major Heer.

Dicotylédones. Salicacées : Salicites sp.

FAGACÉES: Quercus eliena* Ung., Quercus* sp.

Myricaces: Comptonia Schranckii* (Sternb.) Berry; Myrica banksiæfolia Ung.; Myrica sp. affin. M. Faya* Ait.

LAURACCES: Phabe (Laurus) Vidali Fliche; Lindera stenoloba* (Sap.) Laurent; Cinnamomum lanceolatum Heer; Phabe cerverensis* n. sp.

Nyctaginacées: Pisonia eocenica Ett. Nymphéacées: Nymphæa Dumasii Sap. Simarubacées: Ailantus cerverensis* n. sp.

RHAMNACÉES: Zizyphus Ungeri Heer; Scutia (Rhamnus) Aizoon* (Ung.) Dep.

ERICACÉES: Leucothoe (Andromeda) protogæa Ung. Apocynacées: Apocynophyllum nicæense* Laurent.

Ces végétaux fossiles de Cervera correspondent à des formes qui n'existent plus en Espagne, ni même en Europe, sauf Salicites et Zizyphus. Les termes de comparaison actuels se rencontrent, pour les autres genres, dans les régions chaudes et intertropicales, spécialement de l'Amérique et du Continent eurasiatique: États-Unis du Sud et du Sud-Est, Antilles, Amérique centrale, Indes, Indochine.

La végétation et le climat actuels des régions côtières et marécageuses de la Floride, des Antilles, des Indes, de l'Indochine, permettent d'évoquer les conditions où a dû se développer la flore de Cervera: station marécageuse où abondaient Acrostichun, Dryopteris, Nymphæa. Aux abords des eaux, les Palmiers du genre Sabal; puis des forêts où, avec une prédominance de Laurinées, voisinaient des Myricacées, un Chêne-Saule, un Ailante tropical.

La moyenne thermique pouvait être supérieure d'environ 10 degrés à la moyenne actuelle (16° C à Barcelone) et atteindre 25-26° comme aux Indes, en Indochine.

Ces conditions sont en rapport avec la géographie et le climat de l'Europe occidentale à l'époque où végétait la flore de Cervera.

La plupart des espèces de Catalogne se rencontrent dans les flores oligocènes que l'on connaît au Sud-Est et au centre de la France, en Suisse et en Europe centrale.

Quelques-unes de ces espèces ont eu une large répartition dans l'espace et dans le temps, de l'Eocène jusqu'au Miocène et même pour certaines jusqu'au Pliocène. Parmi les plus répandues, notons : Acrostichum Lanzæanum, Dryopteris dalmatica, Podocarpus eocenica, Sabal, Comptonia Schranckii, Cinnamomum lanceolatum.

Le niveau géologique de la flore de Cervera (Sannoisien moyen) étant parfaitement daté par la stratigraphie et la faune, cette flore, avec l'ensemble assez homogène des espèces chaudes qu'elle groupe, constitue un point de repère précieux, pour l'étude de l'évolution des flores tertiaires, dans la péninsule ibérique et en Europe occidentale.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — Action de l'acide indol β-acétique sur les propagules de Marchantia polymorpha et de Lunularia cruciata. Note de M¹¹⁰ JACQUELINE ROUSSEAU, présentée par M. Paul Becquerel.

L'action des substances de croissance sur les hépatiques n'a pas fait l'objet à notre connaissance d'un grand nombre de travaux. Witsh (¹) a remarqué que l'adjonction d'acide indol β-acétique entrave la germination et le développement des propagules de Calypogeia trichomanis à la concentration de 10⁻⁷, alors qu'à la concentration de 2.10⁻⁹ la germination et le développement des propagules étaient stimulés; mais il n'observa pas d'accroissement de la taille finale des feuilles ni de celle des cellules.

Nous avons étudié l'action de l'acide indol β-acétique aux concentrations de 10⁻³ à 10⁻⁸ sur les propagules de *Marchantia polymorpha* et de *Lunularia cruciata*.

Les cultures ont été faites dans des boîtes de Pétri sur papier filtre imbibé de solution d'hétéroauxine ou d'eau pour les témoins et à une température d'environ 18°; elles étaient exposées au Nord pendant toute la durée de l'expérience. Les propagules sont tués après 48 heures de contact avec la solution d'indol β-acétique à la concentration de 10-3. Au bout de 3 jours nous avons vu apparaître à la concentration de 10-5 des rhizoïdes sur la face dorsale chez environ 60 % des propagules. Le quatrième jour nous avons constaté que 50 % des propagules cultivés dans des solutions à la concentration de 10-6 possédaient des rhizoïdes. En même temps nous avons noté un allongement des propagules cultivés dans les solutions d'hétéroauxine aux concentrations de 10-5 à 10-8; les propagules cultivés dans des solutions à la concentration de 10-4 et dans l'eau avaient sensiblement la même forme et la même taille que le premier jour de l'expérience. Le cinquième jour, nous avons vu des rhizoïdes sur les propagules cultivés dans les solutions à la concentration de 10-4 et 10⁻⁷. Le nombre et la taille des rhizoïdes ont beaucoup varié avec la concentration; ainsi le sixième jour nous avons observé de 5 à 9 beaux rhizoïdes dorsaux dans 90 % des propagules cultivés dans des solutions de concentration de 10-4 et 10-5, de 3 à 6 rhizoïdes dorsaux dans 60 % des propagules cultivés à la concentration de 10⁻⁷ et 10⁻⁸, alors que les propagules cultivés dans l'eau n'ont pas de rhizoïdes dorsaux.

Le papier filtre empêchant de distinguer convenablement les rhizoïdes de la face ventrale qui s'agrippent au substrat, des cultures de propagules ont été

⁽¹⁾ Planta, 30, 1940, p. 664-672.

faites en milieu liquide sur lame de verre. Nous avons vu apparaître des rhizoïdes sur les deux faces pour les propagules cultivés dans des solutions d'hétéroauxine, et seulement sur la face ventrale pour les propagules cultivés dans l'eau.

Les rhizoïdes de la face dorsale, toujours dressés dans l'atmosphère paraissent éphémères. Pour des solutions à la concentration de 10⁻⁴, ils persistent de 20 à 25 jours, pour des solutions à la concentration de 10⁻⁵ et 10⁻⁶ de 15 à 20 jours, et pour des solutions à la concentration de 10⁻⁷ et 10⁻⁸ à peine 10 jours.

En même temps les propagules s'allongent pour donner des thalles. Pendant 20 jours l'allongement est plus grand pour les concentrations de 10⁻⁵ à 10⁻⁸ que pour 10⁻⁴ et les témoins. Au bout de 30 jours il n'y a plus de différence dans la grandeur des thalles, mais ceux provenant de propagules traités à 10⁻⁴ ont un contour très irrégulier et échancré.

Notons que ces résultats sont valables sans contrôle de la constante de concentration qui a pu diminuer depuis le début de l'expérience.

Les rhizoïdes induits par l'hétéroauxine n'apparaissent qu'à partir des cellules mères qui existent sur les deux faces. Mirbel (²) a fait remarquer le premier que la lumière déterminait la dorsiventralité par l'absence de rhizoïdes sur la face exposée à la lumière. L'hétéroauxine paraîtrait donc s'opposer d'une certaine manière à l'influence de la lumière.

PHYTOGÉOGRAPHIE. — Sur la strate algale des formations herbeuses du sud du Congo belge (Bas-Congo, Kwango et Katanga). Note de MM. PAUL DUVIGNEAUD et Jean-Jacques Symoens, présentée par M. Roger Heim.

En 1948, l'un de nous a eu l'occasion d'explorer certaines formations herbeuses des régions sud du Congo belge, et d'y effectuer une série de prélèvements d'Algues, principalement de Cyanophycées. Le matériel ainsi récolté a permis d'y trouver une trentaine d'espèces dont trois sont nouvelles pour la Science: Schizothrix pseudofriesii, Sch. luteola et Cirrosiphon geniculatus (1). L'ensemble du matériel comporte une proportion élevée (environ 40 %) d'espèces tropicales ou subtropicales; à noter aussi que la plupart des espèces trouvées font partie d'un groupe d'espèces assez constantes sur les sols des pays chauds (notamment de l'Afrique équatoriale française).

Les formations herbeuses du sud du Congo belge où ces récoltes ont été faites peuvent être classées en trois catégories : savanes, steppes et makanga.

⁽²⁾ Mém. Acad. Roy. des Sciences, 13, 1831-1832, p. 337-436, Paris, 1835.

⁽¹⁾ Les diagnoses sont en cours de publication dans la revue liégeoise de Botanique Lejeunia (t. 13).

- a. Les savanes, à caractère guinéen, ont une végétation dense et haute (1,5-3^m), formée de Graminées appartenant par ordre principal à la tribu des Andropogonées (*Hyvarrhenia*, Andropogon) et Panicées (*Panicum*, Pennisetum). Sous leur couvert, la strate au sol est très réduite : les Bryophytes sont rarissimes, les Algues peu apparentes et localisées aux endroits les plus humides. Une récolte faite dans une savane à *Hyparrhenia diplandra*, à Gombe Matadi, a révélé : Stigonema informe et Fischerella ambigua.
- b. Les steppes, à caractère soudano-zambézien, ont une végétation plus ouverte et moins élevée (hauteur environ o^m,5); les Graminées, surtout des Arundinellées (Loudetia, Tristachya, Trichopteryx), y sont assez clairsemées pour permettre la croissance de nombreuses Dicotylédones herbacées atteignant leur développement maximum après l'incendie de la brousse; en outre, assez de lumière parvient au sol pour assurer la formation, dans des conditions d'humidité suffisante, d'une strate algale composée en très grande partie de Cyanophycées. Cette strate se présente sous forme de croûtes rouge sombre, et, dans des conditions optimales, forme un voile quasi continu, qui, après le passage du feu, apparaît noir et corné, tendu entre les bases brûlées des touffes d'herbes. L'espèce dominante est ordinairement Porphyrosiphon Notarisii, accompagnée de divers Stigonema, Hapalosiphon, Scytonema, Symploca et surtout des Schizothrix à gaines jaunâtres (Sch. luteola, Sch. fuscescens, Sch. Lamyi). Le groupement couvre des sols pauvres, sablonneux ou limonitiques, et sa présence, jointe à celle de Xyridacées et d'Eriocaulacées diverses, décèle, en saison sèche, un terrain humide, souvent même couvert d'eau en saison des pluies.
- c. Les makanga du Bas-Congo portent un troisième type de formation herbeuse, intermédiaire entre les savanes et les steppes. Ces makanga caractérisent des régions où l'érosion est encore très active de nos jours, et les makanga les plus typiques correspondent à des pentes découpées en gradins par l'érosion. Le sous-sol est schisteux ou calcaire (surtout systèmes schisto-calcaire ou schisto-gréseux). Le sol, limoneux, est très aride, tassé en surface, et peu favorable, ainsi d'ailleurs que les feux de brousse, à l'établissement d'une végétation supérieure; celle-ci comprend seulement quelques arbustes rabougris (Crossopteryx africana et Hymenocardia acida) et des touffes isolées de Graminées comportant en mélange des espèces des savanes (Andropogon div. sp., Panicum phragmitoides) et des espèces des steppes (Aristida De Wildemani, Elyonurus Hensii, Schizachyrium semiberbe, Loudetia Demeusei, Tristachya nodiglumis, Ctenium sp., etc.). Entre les touffes des Graminées subsistent de vastes espaces où le limon superficiel est colonisé par les plaques du Lichen Diploschistes et par des revêtements rougeâtres de Cyanophycées. Schizothrix purpurascens domine, accompagné de nombreuses Stigonématacées (en particulier Stigonema hormoides et var. africana, et St. minutum); à signaler aussi la présence assez constante de Schizothrix

pseudofriesii, par contre la rareté de Porphyrosiphon Notarisii. Le groupement fixe le sol en le cimentant en une croûte mince et compacte, freinant considérablement l'érosion. Disons pourtant qu'au Bas-Congo, ce rôle antiérosif des Algues n'est pas utile, puisque l'érosion est ici régénératrice du sol, par enlèvement du limon superficiel peu productif et mise à nu d'une terre sablo-argileuse fertile résultant de la décomposition des roches sous-jacentes.

ZOOLOGIE. — Développement indépendant des composants de la coaptation apophyse génitale-endopodites¹ chez les Oniscoïdes intersexués. Note de M. Jean-Jacques Legrand, présentée par M. Louis Fage.

L'hypothèse de la formation d'une coaptation par induction d'une de ses parties par son antagoniste, émise par M. Kollmann (1937) et reprise par P. Pesson (1944), a été récemment développée par A. Vandel (1948) à propos de la coaptation antenne-gouttière céphalique des Oniscoïdes volvationels.

Cétte hypothèse qui peut paraître séduisante au premier abord n'a pas reçu de confirmation expérimentale. Sous réserve de la possibilité d'une telle vérification pour certaines coaptations, un certain nombre d'observations et d'expériences en limitent d'ores et déjà la portée.

Il importe tout d'abord de noter que nombre de coaptations (accrochage des endopodites de certains Oniscoïdes, assemblage des élytres des Coléoptères, assemblage des pièces de la trompe des Lépidoptères, etc.) relient des organes pairs parfaitement symétriques avant l'assemblage. La structure complémentaire est une acquisition postexuviale due à l'interaction mécanique des deux organes. Il est bien évident que la structure préexuviale de ces organes ne peut être attribuée à l'induction d'un organe par l'autre. Elle n'est qu'un aspect de la symétrie bilatérale fondamentale du corps de ces Arthropodes.

En ce qui concerne une des plus remarquables des coaptations sexuelles des Oniscoïdes, la coaptation reliant les endopodites¹ à l'apophyse génitale (les formations antagonistes étant d'une part le bouclier sternal de l'apophyse génitale et d'autre part les lamelles latérales des endopodites¹), l'examen de nombreux individus intersexués appartenant aux espèces Porcellio dilatatus Brandt et Armadillidium album B. L. m'a révélé que chez P. dilatatus les individus femelles ayant présenté une phase mâle transitoire et non fonctionnelle peuvent offrir des degrés très divers de différenciation des caractères sexuels secondaires en rapport avec la copulation:

Chez une première catégorie d'individus l'apophyse génitale est présente, parfois même très grande, et sa structure est normale, avec un bouclier sternal bien développé. Parallèlement les endopodites¹ sont : soit entièrement femelles, soit mâles d'un seul côté et incomplètement différenciés bien que de grande taille, soit mâles des deux côtés mais au même stade de différenciation incomplète. Dans ces deux derniers cas la structure des endopodites¹ correspond au stade de lame très étirée qui caractérise la cinquième mue de

l'ontogénèse normale des màles. Les lamelles latérales, parties antagonistes du bouclier sternal de l'apophyse génitale, sont totalement absentes. Les endopodites² offrent le même stade de différenciation màle que les endopodites¹ ou bien sont entièrement femelles.

Chez une deuxième catégorie d'individus l'apophyse génitale est totalement absente. Les endopodites¹ sont partiellement différenciés dans le sens mâle soit d'un seul côté, soit des deux côtés. Les endopodites² sont soit entièrement femelles, soit partiellement différenciés dans le sens mâle d'un seul côté ou des deux côtés. De même que chez les individus de la catégorie précédente la différenciation des endopodites copulateurs ne dépasse pas le stade de la cinquième mue de l'ontogénèse normale des mâles. Dans une colonie de 50 individus de l'espèce Armadillidium album récoltée à l'anse de Dinan (Finistère) j'ai dénombré 4 intersexués. Aucun ne présentait de trace d'apophyse génitale; trois d'entre eux offraient une différenciation màle partielle et asymétrique des endopodites copulateurs. Par contre chez le quatrième individu ces appendices étaient symétriquement développés et leur structure était celle d'un mâle adulte, avec notamment une différenciation normale des lamelles latérales des endopodites¹, malgré l'absence de l'apophyse génitale.

A la suite d'élevages, poursuivis pendant près de deux ans, d'individus intersexués de l'espèce Porcellio dilatatus, je puis affirmer que, contrairement à ce qui se passe chez les Isopodes Cymothoadiens, les appendices ayant présenté un début de différenciation mâle au cours d'une première phase de leur croissance, ne subissent aucune régression pendant la phase femelle. Leur différenciation mâle est simplement arrêtée, mais leur croissance se poursuit suivant un taux femelle. L'apophyse génitale ne régresse pas non plus, mais sa croissance est arrêtée conjointement à la persistance de l'état embryonnaire des canaux déférents. Il ne peut donc pas s'agir d'une régression chez les individus où l'apophyse génitale manque totalement, pas plus que chez ceux qui présentent des endopodites soit entièrement femelles, soit partiellement différenciés dans le sens mâle.

Il apparaît donc à l'examen de ces différents cas d'ontogenèse anormale des caractères sexuels secondaires chez les Oniscoïdes présentant un hermaphrodisme protandrique rudimentaire que :

1° L'apparition de l'apophyse génitale et la différenciation des endopodites dans le sens mâle sont des phénomènes ontogéniquement indépendants l'un de l'autre;

2º L'apparition du bouclier sternal de l'apophyse génitale est indépendante de celle des lamelles latérales sur les endopodites.

Ces résultats confirment les conclusions de l'étude experimentale du développement par ablation précoce de l'un ou l'autre des organes (Legrand, 1946). Ils confirment également les conclusions de l'étude anatomique des espèces appartenant à des superfamilles différentes des Oniscoïdes. J'ai en effet montré que des formations homologues du bouclier sternal et des lamelles latérales des Oniscoïdes supérieurs peuvent soit ne pas coexister soit coexister mais ne coïncider que partiellement chez des espèces moins évoluées, ce qui conduit à concevoir l'apparition de ces formations par mutations indépendantes. Leur coïncidence parfaite chez les Oniscoïdes supérieurs, c'est-à-dire la grande majorité des Oniscoïdes et la totalité des espèces adaptées aux climats secs, peut être interprétée comme résultant de la conservation par la sélection naturelle d'un dispositif assurant un assemblage précis des organes et par là-même une rapide conduction du sperme lors de la copulation dans une atmosphère sèche. Ceci n'implique évidemment pas que ce dispositif soit le seul qui régisse l'adaptation des Oniscoïdes aux climats secs.

ENTOMOLOGIE. — A propos d'un Helotrephidæ nouveau de l'Afrique éthiopienne (Hémiptère-Hétéroptère). Note de M. RAYMOND-A. Poisson, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les Helotrephidæ, petits ou minuscules Hétéroptères Cryptocérates Pléoïdes, groupés actuellement en trois sous-familles: Neotrephinæ, Idiocorinæ, Helotrephinæ offrent un intérêt particulier du fait des relations phylogénétiques qu'ils semblent présenter avec les Naucoridæ, notamment les Potamocorinæ néotropicaux: Coleopterocoris Hung., Potamocoris Hung., les plus primitifs d'entre eux (¹), (²). Ils formeraien un chaînon entre cette famille et les Notonectidæ. Les adultes d'Helotrephidæ manifestent, d'autre part, dans la structure du cephalonotum, des antennes, du labre, des tarses, etc., des caractères de réduction d'allure néoténique, associés à des caractères primitifs, qui ne sont pas nécessairement en rapport avec une adaptation à la vie aquatique.

Les Neotrephinæ: Neotrephes C., Paratrephes C., néotropicaux (Brésil, Guyane française), isolés du vieux monde, sans doute depuis le Jurassique, apparaissent comme plus primitifs, moins évolués que leurs alliés des deux autres familles. Les Idiocorinæ: Idiocoris E. et C., Paskia E. et C. (3), ne sont connus qu'à l'état brachyptère et seulement du lac Tanganyika. Les Helotrephinæ, éthiopiens et orientaux, représentent le groupement le plus important. Ces derniers comprennent les genres orientaux: Tiphotrephes E. et C., Limnotrephes E. et C., Idiotrephes Lundb., Helotrephes Stal, Hydrotrephes C. et l'unique genre éthiopien (africano-malgache), Esakiella C. (4). Le centre de dispersion de la famille apparaît donc comme oriental.

On ne connaît encore que peu d'espèces d'Esakiella et celles-ci, en général, se caractérisent par leur variabilité; chaque espèce est représentée dans les différents lacs où on l'a capturée, par une forme locale à phénotype bien défini, cet endémisme accusé étant probablement en rapport avec la rareté des macroptères : E. hungerfordi hunherfordi (E. et C.), E. h. ugandensis C., E. h. con-

⁽¹⁾ W. E. CHINA, Ann. Mag. Nat. Hist., série II, 5, 1940, p. 106.

⁽²⁾ H. B. Hungerford. Ann. Entom. Soc. Amer., 35, nº 2, 1942, p. 135.

⁽³⁾ T. ESAKI et W. E. CHINA, Trans. Entom. Soc. London, 2, 1927, p. 279.
(4) W. E. CHINA, Ann. Mag. Nat. Hist., 10, 1935, p. 593.

goensis Poisson (§), E. hancocki (C.), E. hutchinsoni hutchinsoni E., E. h. bunyonica C., E. h. balengi nov., E. nairobi n. sp., pour l'Afrique éthiopienne et, pour Madagascar: E. eremita eremita (H.), E. e. didyi nov., E. milloti n. sp. A cette liste vient s'ajouter un nouveau représentant éthiopien occidental d'une lignée gondwanienne orientale: Paralimnotrephes nov. gen, villiersi n. sp. Mais alors qu'Esakiella est plus spécialement apparenté aux Helotrephes et Hydrotrephes, Paralimnotrephes est affilié aux Limnotrephes, Tiphotrephes, Idiotrephes Ce nouveau genre présente des plaques propleurales acuminées postérieurement, le tégument luisant, les marges latérales du pronotum faiblement carénées, une pilosité éparse de poils grisâtres, couchés, insérés entre les éléments principaux de la ponctuation, le paramère ventral, scaphoïde et falciforme, etc. P. villiersi offre un rostre court à quatrième article presque deux fois plus long que le troisième, un labre lamelleux, des antennes de deux articles (un seul article chez la larve); la marge latérale du pronotum se prolonge sur la surface de l'œil, très infléchi latéralement.

L'hémélytre possède clavulus, clavus et corium et la membrane de l'hémélytre gauche est modifiée en une lamelle sur laquelle vient s'adapter, au repos, la base apicale de l'hémélytre droit (individus dextres). Toutes les pattes sont du type ambulatoire. Les tibias antérieurs portent un peigne à l'extrémité tarsienne. Les tibias postérieurs sont armés de soies spinulées, mais entièrement dépourvus, ainsi que leurs tarses, de soies natatoires. Il semble exister chez l'adulte une glande odorante métathoracique. Les nymphes ont une glande dorso-abdominale impaire, avec pore unique médian (caractère primitif). L'insecte mesure 0,9 à 1^{mm} et a été capturé au Tonkoui (Côte d'Ivoire) (A. Villiers, 1946) dans une petite mare de faible profondeur (4 mâles, 5 nymphes).

P. villiersi est macroptère, avec des ailes postérieures et des muscles du vol apparemment bien développés; les dispositifs coaptatifs alaires, le système stigmatique, sont ceux d'un Hydrocorise de pleine eau, mais la conformation des pattes est en rapport avec une vie benthique, sur un fond sablo-vaseux; de minuscules grains quartzeux parsèment le tégument. L'Insecte ne possède cependant pas de pilosité hydrofuge réalisant un plastron sternal du type Aphelocheirus; mais de longs poils sur les derniers sternites et une pilosité pleurale retiennent vraisemblablement une réserve de bulles de gaz à volume variable. L'appareil glandulaire tégumentaire, la conformation du labre, le rapprochent des Naucoridie chez lesquels toutefois les larves montrent deux orifices glandulaires latéraux, abdomino-dorsaux, au lieu d'un seul orifice médian.

⁽⁵⁾ Inst. Parcs Nat. Congo Belge, 38, 1949, p. 57.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — Sur la présence et la nature des acides aminés libres dans l'hypoderme de Crustacés de types pigmentaires variés. Note (*) de M^{me} Andrée Drilhon et M. René-Guy Busnel, présentée par M. Paul Portier.

Nous avons antérieurement montré (¹) que les pigments hypodermiques des Crustacés Brachyoures étaient de natures différentes (mélanine, ommatine, flavine, ptérine) selon que l'on étudiait l'hypoderme dorsal ou ventral; des différences encore plus accusées se rencontraient chez les Crustacés Macroures ou Anomoures, dont le plus grand nombre de formes est dépourvu de mélanines, d'ommatines et de flavines. [Crustacés sans mélanine de Verne (²).]

On pouvait émettre l'hypothèse que les différences observées entre les deux hypodermes d'un même animal, ou celles encore plus marquées entre les deux grands groupes de Crustacés, pouvaient tenir à la forme des liaisons des complexes protéiniques. En effet, Verne avait montré que ces tissus hypodermiques avaient un taux d'azote aminé qui variait au cours de la mélanisation, et que les chaînes polypeptidiques, sous l'action de la trypsine, pouvaient libérer des groupes chromogènes mélanisables, mais seulement in vitro.

Nous avons commencé l'étude des divers acides aminés libres dans les hypodermes dorsaux et ventraux d'espèces variées de Crustacés appartenant aux différents groupes pigmentaires; la technique de chromatographie sur papier de Condsen et collaborateurs (³) nous a permis d'établir la nature des constituants de cet N aminé. Les espèces étudiées étaient les suivantes: Crustacés à mélanines (Carcinus mænas-Cancer pagurus-Maïa squinado), Crustacés sans mélanine (Eupagurus bernhardus-Homarus vulgaris-Leander serratus), Crustacé à ommatines (Crangon vulgaris). Les animaux étaient originaires de Dinard et de Roscoff, prélevés tous au stade C (selon Drach), aux époques suivantes: janvier-mai et octobre-décembre.

Les hypodermes, broyés avec du sable de Fontainebleau, en présence d'eau bidistillée chaude, sont centrifugés, puis précipités par quatre fois leur volume d'alcool à 80°. Après macération pendant huit jours à 5° C, l'alcool est évaporé à basse température, sous vide. Le résidu est repris par oem, 2 d'eau bidistillée dont on dépose une quantité égale à 1 mm d'eau sur papier Whatmann n° 1. La chromatographie est effectuée soit ascendante, soit descendante à 18° C, avec les solvants suivants : phénol-ammoniacal en présence d'HCN; alcool buty-lique saturé d'eau en présence d'NH³ à 1 %; alcool butylique-acide-acétique-eau. Les taches sont révélées par la ninhydrine en solution butylique à 1 %.

Chez les Crustacés à mélanine, nous trouvons d'une façon constante et sans

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ R. G. Busnel et A. Drilhon, Bull. Soc. Zool. France, 78, 1948, p. 143-185.

⁽²⁾ Thèse Fac. Sci², Paris, 1921, Éditions Médicales.

^(*) R. Consden, A. H. Gordon et A. J. P. Martin, Biochem. J., 38, 1944, p. 224.

qu'il se manifeste de différences qualitatives entre les deux hypodermes les acides aminés suivants, classés par ordre de leur concentration relative: glycocolle, alanine, valine, tyrosine, acide glutamique, acide aspartique, leucine, histidine, proline; chez les Crustacés sans mélanine, on trouve: glycocolle, alanine, valine, acide aspartique, proline. Ils sont beaucoup moins abondants que chez les Brachyoures. Nous avons pu mettre en évidence, par ordre d'importance dans différents types, les variations suivantes:

Homarus vulgaris: Glycocolle, alanine, valine, proline, acide aspartique, acide glutamique.

Eupagurus bernhardus: Glycocolle, alanine, valine, proline, acide aspartique.

Leander serratus: Glycocolle, alanine, valine, acide glutamique.

Dans le cas du *Crangon vulgaris*, crustacé à ommatines dépourvu de mélanine, les acides aminés sont abondants et se répartissent comme il suit : glycocolle, alanine, valine, leucine et des traces de tyrosine.

Il ressort de ces résultats un certain nombre de faits :

1º Il n'apparaît pas de rapport évident entre la pigmentogénèse et la nature des acides aminés libres présents dans les deux hypodermes des Crustacés à mélanine. Les mêmes éléments co-existent dans les deux tissus dorsaux et ventraux, ceux-ci, moins pigmentés semblant quantitativement plus riches.

2° On doit souligner l'absence de tyrosine chez les Macroures et les Anomoures. Cet acide aminé essentiel à la pigmentogénèse existe à l'état de traces chez le *Crangon vulgaris*.

3º L'absence de leucine chez les Crustacés sans mélanine pourrait être également retenue dans son rapport avec l'absence de pigment : on serait amené à le penser à la lumière des expériences de Chodat et Staub (*), qui ont montré que l'action enzymatique tyrosinase-tyrosine est favorisée ou inhibée par certains acides aminés, et que la couleur des produits obtenus varie avec la nature des inhibiteurs ou des accélérateurs; la leucine, en particulier est considérée comme accélérateur, et le fait qu'on ne la rencontre pas dans ces groupes sans mélanine peut ainsi, en y joignant le manque de tyrosine, partiellement expliquer l'absence de processus pigmentaires.

BIOLOGIE. — Sur la différenciation des isohémagglutinines humaines par des grandeurs énergétiques. Note de MM^{mes} Sabine Filitti-Wurmser, Yvette Jacquot-Armand et M. René Wurmser, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons montré précédemment (1) que l'on peut déterminer certaines données énergétiques relatives aux isohémagglutinines humaines en étudiant

^(*) Arch. Sc. Phys. Nat. Genève, 12, 1907, p. 145.

⁽¹⁾ Comptes rendus, 226, 1948, p. 844-846.

à plusieurs températures leur équilibre avec les groupes agglutinogènes des hématies.

Ces déterminations, outre qu'elles nous renseignent sur la structure chimique des agglutinines, constituent une nouvelle méthode d'investigation

de leurs propriétés biologiques.

1° Nous avons trouvé par exemple (²) que l'agglutinine des sérums du sous-groupe A_1 agit sur l'agglutinogène des hématies B suivant une réaction plus exothermique que celle de l'agglutinine des sérums du sous-groupe A_2 avec les mêmes hématies B. Les énergies libres aussi sont différentes. Ceci montre l'existence de deux espèces d'agglutinines anti-B ou β , que nous appellerons $\beta(A_1)$ et $\beta(A_2)$. Cette mise en évidence de diverses agglutinines anti-B vient à l'appui d'une hérédité directe des agglutinines (³) par les mêmes gènes responsables des caractères antigéniques ou par des gènes étroitement liés à eux, plutôt que d'un processus de neutralisation des agglutinines homologues tel que celui suggéré par Bernstein.

2º En outre on peut montrer qu'il existe à l'intérieur du sous-groupe A, des

agglutinines différentes.

En dehors des déterminations des énergies libres et des chaleurs de réaction, on obtient des différenciations de ces agglutinines β en mesurant à deux températures le nombre maximum d'hématies agglutinées par un sérum maintenu au préalable à 56° C pendant 50 minutes. Ce nombre maximum dépend à la fois de la concentration de l'agglutinine dans le sérum, de la constante de l'équilibre entre les groupes agglutinogènes et l'agglutinine, et enfin de la manière dont le taux d'agglutination varie avec le produit de la constante d'équilibre par la concentration de l'agglutinine. Nous appelons respectivement N_4 et N_{37} les nombres maximum d'hématies agglutinées à 4° C et 37° C. Le rapport N_4/N_{37} se rapproche de l'unité quand le processus d'agglutination est peu exothermique.

Nous avons déterminé les valeurs du rapport N_4/N_{37} pour 21 sérums du sous-groupe A_4 . Le chauffage préalable à 56° C pendant 50 minutes est indispensable afin de détruire l'inhibiteur présent en quantité variable dans les sérums et dont l'action s'exerce à 37° C et pas à 4° C. Le nombre maximum à chaque température est obtenu par numération globulaire dans des mélanges contenant 0^{cm^3} , 6 de sérum et 0^{cm^3} , 3 de suspensions de plus en plus riches en hématies. Sur les 21 sérums du sous-groupe A_4 étudiés, on a trouvé pour 19 d'entre eux un rapport N_4/N_{37} voisin de 2,5, L'hypothèse la plus simple est d'admettre que ces 19 sérums proviennent d'individus de génotype A_4 O dont la fréquence est d'environ 80% à l'intérieur du sous-groupe A_4 . Effectivement deux cas certains de sang du sous-groupe A_4 O entrent dans cette catégorie : un sérum

⁽²⁾ S. FILITTI-WURMSER, Y. JACQUOT-ARMAND et R. WURMSER, Comptes rendus, 229, 1949, p. 1173-1175.

⁽³⁾ FURUHATA, Japan Med. Wordl., 7, 1927, p. 197.

(mère AB, père B) et un sérum (mère B, père A). Nous désignerons les agglutinines anti-hématies B de ces sérums par le symbole β (A₁ O).

Les deux sérums différents pour lesquels le rapport N_4/N_{37} se rapproche de l'unité seraient soit des homozygotes A_4A_4 , soit des hétérozygotes A_4A_2 . Cette faible valeur du rapport N_4/N_{37} correspond bien à une faible exothermicité. On a pu pour un de ces sérums déterminer le rapport des pentes obtenues en portant en ordonnées l'inverse de la quantité d'agglutinine fixée par hématie et en abscisses l'inverse de la quantité d'agglutinine restée libre une fois l'équilibre établi à 37° C et à 25° C. Le rapport des pentes 1,2 correspond à une valeur de Δ H égale à $-2800^{\circ al}$, au lieu de -17000 pour les agglutinines $\beta(A_4O)$ et -11000 pour les agglutinines $\beta(A_4O)$.

BIOLOGIE — Effet de l'oxygène sur la formation des enzymes respiratoires chez la levure de boulangerie. Note de MM. Boris Ephrussi et Piotr P. Slonimski, présentée par M. Robert Courrier.

En modifiant les conditions d'aération, on peut induire chez la levure des variations qualitatives et quantitatives du système des enzymes respiratoires. Ces variations, d'une amplitude très considérable, portent sur la synthèse même des cytochromes, et se produisent avec une rapidité étonnante.

Nos expériences sont réalisées dans les conditions suivantes: Matériel: Levure de boulangerie (Saccharomyces cerevisiæ), souche 59 R. Milieu de culture à base d'extrait de levure (1 %) contenant 5 % de glucose. Température: 28°. L'aération des cultures aérobies est assurée par passage continu d'air dans les flacons ne contenant qu'une couche mince de liquide et agités. L'anaérobiose est obtenue soit en remplaçant l'air des récipients de culture par l'azote dépourvu d'O₂, soit en faisant le vide. Le pourcentage de cellules mortes est négligeable dans toutes les expériences.

- 4. La levure cultivée en aérobiose présente à l'état réduit le spectre caractéristique du système des cytochromes. L'intensité des bandes α (551,563, 603^{mµ}) est dans l'ordre c > b > a. L'intensité de la bande αc , mesurée sur la levure chauffée pendant 20 minutes à 80°, correspond à une teneur en cytochrome c égale à 0°,064 Fe/mg N. La même levure, congelée dans l'air liquide, montre les bandes αc (547^{mµ}) et αa_4 ($\approx 580^{mµ}$).
- 2. La levure ayant proliféré en anaérobiose pendant 30 heures, ce qui correspond à six générations cellulaires, présente un spectre très différent et caractérisé par l'absence complète de toutes les bandes normales et l'apparition de deux bandes nouvelles faibles, αa_1 et αb_1 , à $\approx 580^{\text{mu}}$ et 459^{mu} respectivement. La quantité de cytochrome c est inférieure à 1/50 de la teneur normale : la bande αc est indivisible même dans les préparations chauffées et congelées qui ne montrent donc que la bande αa_1 .

3. A ces deux états extrêmes de la constitution enzymatique correspondent deux états métaboliques bien différents, caractérisés par les valeurs consignées dans les lignes 1 et 2 du tableau ci-dessous.

		Levure		$Q_{\mathbf{CO}_2}(\mathbf{N})$ (1) (fermentation).
1.	Aérobie.		 710	1000
2.	Anaérobi	e	 10	2600
3.	>>	après 3 heures d'aération	 370	1900
4.))	après 6 heures 30 d'aération	 590	1000

- 4. Mise en présence d'O₂ dans un tampon de phosphate glucosé dépourvu d'azote, la levure anaérobie (état décrit en 2) passe en quelques heures à l'état décrit en 1. Les termes de passage sont caractérisés par un effacement progressif des bandes αa₁ et αb₄, accompagné de la réapparition, dans l'ordre indiqué, des bandes c, b et a, dont l'intensité croît avec le temps. Ce processus comporte une augmentation de la teneur en protohémines (mesurée par l'intensité de la bande du protohémochromogène pyridinique réduit) qui passe de o^γ, 06 Fe/mg N chez la levure anaérobie à o^γ, 18 Fe/mg N chez la levure aérobie. Les valeurs suivantes de la teneur en cytochrome c décrivent la formation rapide de ce constituant: 2 heures: 0,012; 3 heures 30: 0,030; 12 heures: 0,055. L'examen après chauffage et à la température de l'air liquide de levures dans les états intermédiaires décrits ci-dessus montre que l'apparition de la bande αc est accompagnée de celle d'une bande à 556^{mµ}. Cette bande commence par être beaucoup plus intense que la bande αc et s'estompe progressivement, à mesure que croît l'intensité de cette dernière.
- 5. Aux étapes intermédiaires de la constitution enzymatique correspondent des états métaboliques transitoires illustrés par les chiffres donnés dans les lignes 3 et 4 du tableau.
- 6. Il ressort de ce qui précède que le passage de l'état 2 à l'état 1 peut se produire en absence de divisions cellulaires. L'évolution inverse, passant par des états intermédiaires analogues, peut également être obtenue, mais semble requérir une multiplication cellulaire active. La perte des cytochromes serait donc due en grande partie, sinon entièrement, à un processus de dilution.
- 7. Les expériences décrites mettent en question l'opinion, selon laquelle les ferments respiratoires sont des enzymes constitutifs typiques. Elles montrent en effet, que dans la levure ayant proliféré en absence de O₂, les cytochromes ne sont plus décelables et que leur synthèse, déclenchée par l'oxygène, peut s'effectuer sans multiplication cellulaire. Ces caractéristiques les rapprochent singulièrement des enzymes adaptatifs.

⁽¹⁾ Valeurs obtenues pendant les premières 60 minutes des mesures manométriques en présence de glucose à 4%.

BACTÉRIOLOGIE. — Sur la streptomycino-résistance. Note (*) de MM. Paul Hauduroy et Willy Rosset, présentée par M. Joseph Magrou.

On a proposé, pour expliquer l'apparition de la résistance des bactéries à la streptomycine, deux hypothèses : une souche sensible contiendrait des éléments présentant une tolérance naturelle variable, ou bien il se produirait des mutations ou une adaptation.

Opérant avec le séparateur de germes (1) qui permet d'obtenir des colonies dont chacune dérive d'une cellule bactérienne unique, nous avons pratiqué les essais suivants : la streptomycine est mélangée à de la gélose ordinaire en quantités variables. On projette, au moyen du séparateur de germes, sur le milieu, des cultures en bouillon de 24 heures, n'ayant jamais eu de contact avec la streptomycine. On porte à l'étuve. Le tableau I donne les résultats de quelques-unes de nos expériences.

TABLEAU I.

	Dose en γ de streptomycine par cm³ de gélose.	Lecture après					
Germes utilisés.		18 heures.	24 heures.	48 heures.	72 heures.	4º jour et suivants.	
	(o (témoin)	7000 env.	7000	7000	7000	7000	
S. typhi (n° 281)	5ο γ	3	5	28	76	76	
(n° 281)	100 γ	0	0	0	I	I	
	200 γ	0	0	0	. 0	0	
Chi J.	(o (témoin)	1600 env.	1600	1600	1600	1600	
Sni. paraay-	o (témoin). 5 γ 10 γ ^{cm³}	250	700	700	700	700	
sentertæ	10 γ cm3	o	0	0	0	0	
	(o (témoin)	5400 env.	5400	5400	5400	5400	
Es. coli	o (témoin) 5 γ 10 γ	5	100	1080	1080	1080	
	γ οι.	. 0	. 0	0	0	0	
	(o (témoin)	5100 env.	5100	5100	5100	5100	
C.	2 γ		500	1500	1500	1500	
St. aureus	5 γ		0	12	36	36	
	10 γ	0	0	0	0	0	

Pour les quatre germes étudiés on peut faire les observations suivantes :

• 1° En 18 heures, S. typhi en contact avec de la gélose à 50° de streptomycine par centimètre cube donne 3 colonies; Sh. paradysenteriæ (5 γ/cm³), 250 colonies; Es. coli (5 γ/cm³), 5 colonies; St. aureus (2 γ/cm³), 500 colonies après

^(*) Séance du 6 février 1950.

⁽¹⁾ PAUL HAUDUROY, Ann. Inst. Pasteur, 77, no 3, sept. 1949, p. 307.

24 heures. Toutes ces colonies sont beaucoup plus petites et beaucoup moins nombreuses que les colonies témoins.

- 2° Les jours suivants, on constate sur les mêmes boîtes l'apparition de nouvelles colonies qui sont petites et le resteront.
- 3° Pour S. typhi et St. aureus on constate l'apparition, aux deuxième et troisième jours, de colonies sur les boîtes contenant des doses plus élevées de streptomycine, lesquelles resteront petites.
- 4° En diminuant la quantité de germes ensemencés et en expérimentant sur des milieux semblables, on obtient des résultats comparables (tableau II).

Dilutions	Dose de streptomycine par cm³ de gélose.	Observation après					
de la culture primitive.		18 heures.	24 heures.	36 heures.	72 heures.	4º jour et suivants	
	(o (témoin)	4500 env.	4500	4500	4500	4500	
1/1	. { o (témoin) 50 γ 100 γ	1	9	800	800	800	
,	γ 001	0	o	21	150	1500	
	(o (témoin)	428	428	428	428	428	
1/10	$\begin{array}{c} \bullet (\text{t\'emoin}) \\ 50 \gamma \\ \bullet \bullet \end{array}$	o	9	114	114	114	
•	(100 γ	0	o	1	13	13	
	(o témoin)	25	25	25	25	25	
1/100	. ξ 50 γ	О	4	6	6	6	
	. { o témoin) 50 γ 100 γ	0	Ó	. 0	, 0	0	

Tableau II. — Expériences faites avec Sal. typhi 281.

De l'ensemble de ces faits on peut conclure :

- r° Les colonies apparaissant aux deuxième et troisième jours en présence de streptomycine sont nées de germes qui n'existaient pas primitivement à l'état de tolérants spontanés. Ces germes ont dû probablement s'adapter et leur croissance a été ralentie de ce fait.
- 2° Celles de 18 heures restent petites, et il est logique de penser que leur adaptation a été rapide.
- 3° La proportion des éléments qui peuvent s'adapter paraît être à peu près toujours la même pour une souche déterminée (tableau II).

En résumé, on peut admettre qu'une souche sensible à la streptomycine contient:

- 1° un grand nombre d'éléments dont la croissance sera arrêtée par l'antibiotique;
 - 2° des éléments capables de tolérer rapidement l'antibiotique;
- 3° d'autres, plus nombreux, mettant plusieurs jours pour acquérir cette tolérance.

Il ne semble pas qu'il existe, dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, d'éléments naturellement streptomycino-tolérants dans les cultures n'ayant jamais eu de contact avec la streptomycine.

A 16^h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^h50^m.

L. B.

ERRATA.

(Comptes rendus du 21 novembre 1949.)

Note présentée le même jour, de M. Paul Lévy, Fonctions aléatoires laplaciennes:

Page 1058, 4º ligne, après $t \to 2\pi$, mettre On suppose de plus $\varphi(t)$ monotone et $\partial \varepsilon(t, u)/\partial u$ tendant aussi vers zéro.

(Comptes rendus du 30 janvier 1950.)

Note présentée le même jour, de M. Paul Lévy, Sur l'aire comprise entre un arc de la courbe du mouvement brownien plan et sa corde :

Page 433, 7º ligne en remontant, au lieu de $\Sigma \xi_n^2/\lambda_n$, lire $\Sigma \xi_n^2/2\lambda_n$.

3 434, 3° ligne, au lieu de
$$\frac{\cos zu - 1}{u \sinh \frac{u}{2}}$$
, lire $\frac{\cos zu - 1}{u \sinh \frac{u}{2}}$.

» 5e ligne, au lieu de en carré, lire en carrés.

" > 6° ligne, au lieu de
$$\frac{\xi_n^2 + \eta_n^2}{n + \frac{1}{2}}$$
, lire $\frac{\xi_n^2 - \eta_n^2}{2n + 1}$."

» » 22e ligne, au lieu de programme, lire problème.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1950 (suite).

OEuvres de Bernard Bolzano, éditées par la Société royale des lettres et des sciences de Bohéme. T. V. Mémoires géométriques. Prague, 1948; 1 vol. 25cm,5.

Úvod do teori grup, par Отакав Вовикул. Praha, Vydala Královská česká společnos, nauk, 1944; 1 fasc. 24cm.

Nový způsob vyšetrování výkonnosti systému dýchání-obêh par Premysl Pelnar. Prahat Nakladem české Akademie věd a Uměni, 1948; 1 fasc. 24cm.

Ministerio de Industria y Trabajo. Servicio oceanografico y de Pesca. Publicaciones cientificas. Nº 1. El mar de solís y su Faunas de Peces (1 a Parte), por Fernando de Buen. Montevideo, Imprimerie nationale, 1949; 1 fasc. 27^{cm},5.

Vives y el Pensamiento español de La Paz, par Juan Chabás. La Habana, Direccion de cultura de la F. E. U.; s. d.; 1 fasc. 23cm,5.

Regia Societas scientiarum bohemica Pragæ. Das problem der vitalität des Zahnschmelzes, von Vratislav Bazant und F. K. Studnicka. Prague, 1941; 1 vol. 25cm.

Was erhoftt sich der Pflanzenzüchter von den Weizen-, Roggen- und den Weizenquecken-Bastarden? von Erich Tschermak-Seysenegg. 1 fasc. 24cm.

Ist es möglich, Erbsensorten zu züchten, die vom Erbsenkäfer weniger befallen werden?, von Erich Tschermak-Seysenegg; Sonderdruk aus Die Bodenkultur, Heft 2. Wien V., Verlag Georg Fromme & C°, 1949; 1 fasc. 24cm.

Université de Paris. Les conférences du Palais de la Découverte. Fermentation et respiration, par E. Aubel; La bière, orges et houblons, par Louis Blaringhem; Les hormones artificielles, par Robert Courrier; Le temps et sa mesure, par André Danjon; Les récents progrès des théories chimiques et le problème du cancer, par Raymond Daudel; Les industries des matières plastiques. Possibilités de leur développement en France, par Georges Dupont; La science des poissons, par René Fabre; Les facteurs de la forme chez les êtres vivants, par Emmanuel Fauré-Frémiet; Les mathématiques dans les sciences humaines, par Maurice Fréchet; Sang conservé et plasma en thérapeutique, par Julliard; La streptomycine et ses applications thérapeutiques, par Constantin Levaditi; Étude des particules nucléaires et cosmiques au moyen des émulsions sensibles, par Max Morand; La parthénogenèse (reproduction virginale) chez les animaux, par Jean Rostand; La topologie, par M.-A. Sainte-Laguë; L'exploration de la haute atmosphère à l'aide des engins autopropulsés, par Étienne Vassy; Le mécanisme biologique et les conditions de l'hérédité, par Maurice Vernet. Alençon, Poulet-Malassis, 1949; 16 fasc. 18cm.

Idem. — La forme et la nature des liaisons chimiques, par C. A. Coulson; Histoire de deux appareils du Palais de la Découverte. Le commutateur à jet ondulé et la génératrice acoustique Hartmann, par Julien Hartmann; Quelques aspects chimiques des problèmes de valorisation de la houille, par Paul Erculisse. Alençon, Poulet-Malassis, 1949; 3 fasc. 21°m.

Microbiologie du sol. Problèmes et méthodes. Cinquante ans de recherches. Œuvres complètes, par Serge Winogradsky. Paris, Masson, 1949; 1 vol. 25cm.

Encyclopédie entomologique. XXIII. La biologie des Lépidoptères, par PAUL PORTIER. Paris, Paul Lechevalier, 1949; 1 vol. 25cm,5.

Cours et Conférences de l'école française d'Extrême-Orient 1948-1949. La science et l'Extrême-Orient, par Pierre Huard: Publications de l'École française d'Extrême-Orient. Hanoï, Imprimerie Minsang, 1949; 1 vol. polycopié 32cm.

Health Services for Massachusetts Children, by Lendon Snedeker. The American Academy of arts and sciences, 1949; 1 vol. 23cm, 5.

Application d'opérateurs intégro-combinatoires dans la théorie des intégrales multiples de Dirichlet, par Félix Pollaczek. Extrait des Annales de l'Institut Henri Poincaré. T. XI. Fasc. 3. Paris, Gauthier-Villars, s. d.; 1 fasc. 27^{cm}.

Academy of sciences of the U.R.S.S. Transactions of the Pavlov Institute of the evolutional Physiology and Pathology of the higher nervous activity. T. I. Publishing house of the Academy of Sciences of the U.R.S.S., 1947; 1 vol. 27^{cm} (en langue russe).

I. P. Pavlov. Recueil des œuvres complètes. T. IV. Moscou, Académie des sciences de l'U. R. S. S., 1947; 1 vol. 26cm (en langue russe).

Parc national de l'Upemba, Congo belge. Vues en couleurs. Série 1 à 9. Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Bruxelles, Établissement Jean Malvaux, s. d.; 1 carnet 15em.

OEuvres de Henri Poincaré publiées sous les auspices de l'Académie des sciences, par la Section de Géométrie. T. V. publié avec la collaboration de Albert Châtelet. Paris, Gauthier-Villars, 1950; 1 vol. 28cm,5.

Les principes de l'analyse géométrique. T. II. Fasc. A. Base méthodologique. Paris, Librairie Vuibert, 1950; 1 vol. 25cm,5.

VI Polski zjazd mathematyczny *Jubileusz* 40- *lecia* działalności na Katedyze universyteckiej, par Waclawa Sierpinskiego. Warszawa, Staraniem Komitetu Jubileuszowego, 1949; 1 vol. 25cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Direction générale des travaux publics. Service des mines et de la carte géologique. Notes et Mémoires. Contribution à l'étude géologique de la région prérifaine (Maroc occidental), par Fernand Daguin. Montpellier, Imprimerie coopérative L'Abeille, 1927; 1 vol. 25cm.

Id. Nº 40. — Essai sur la géologie du Rif septentrional et Planches hors-texte, par PAUL FALLOT. Rabat, Imprimerie officielle, 1937; 2 vol. 28cm.

Collection de monographies sur la théorie des fonctions. L'analysis situs et la géométrie algébrique, par S. Leschetz. Paris, Gauthier-Villars, nouveau tirage, 1950; 1 vol. 25cm.

Id. — Leçons sur la théorie des fonctions, par Émile Borel. Quatrième édition. Paris, Gauthier-Villars, 1950; 1 vol. 25cm.

Parcs nationaux du Congo belge. Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Bruxelles, Weissenbruch, 1949; 1 fasc. 21cm.

Institut des parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national Albert. Mission H. Damas (1935-1936). Fasc. 18. Hydrachnellæ, von O. Lundblad. Fasc. 19. Algues et Flagellates. Mission G. F. de Witte (1933-1935). Fasc. 60. Tenthredinidæ (Hymenoptera tenthredinoidea), par J. Pastells. Fasc. 61. Odonata, by F. C. Fraser. Bruxelles, 1949; 4 vol. 28cm.

Expériences faites dans la culture du peuplier en Italie, par Giacomo Piccarolo. Extrait des Comptes rendus du Xº Congrès, Zürich 1948, de l'Union internationale des Instituts de recherches forestières; 1 fasc. 24cm.

Université de Paris. Faculté de pharmacie. Programme d'études et Renseignements scolaires, 1949; 1 vol. 24cm.

La pharmacie française. Enseignement et Exercice de la profession. Règlements et organisation, par René Fabre. Lons-le-Saulnier, Maurice Declume, 1949; 1 vol. 24cm, 5.

Mémoires de la Société des Ingénieurs civils de France. Centenaire. Fasc. 4. Paris, Hôtel de la Société, 1948; 1 vol. 24cm.

Le Valois. Phytosociologie et Phytogéographie, par Paul Jovet. Paris, S. E. D. E. S., 1949; i vol. 25^{cm} (présenté par M. R. Combes).

Actualités scientifiques et industrielles. 1079. Progrès récents de la chromatographie. Première partie. Chimie organique et biologique, par Edgar Lederer. Paris, Hermann, 1949; 1 vol. 25cm (présenté par M. J. Duclaux).

Manuel de paléontologie végétale, par Léon Moret. Paris, Masson et Ge, 1949; 1 vol. 25cm,5.

Célèbres problèmes mathématiques, par Édouard Callandreau. Paris, Albin Michel, 1949; 1 vol. 25cm, 5 (présenté par M. J. Chazy).

Encyclopédie biogéographique et écologique. III. Les associations végétales de l'antique forêt de Beine, par Marcel Bournérias. Paris, Paul Lechevalier, 1949; 1 vol. 25cm, 5.

Bibliothèque de l'ingénieur électricien-mécanicien. Cours de mathématiques supérieures appliquées. Cours de calcul opérationnel (transformation de Laplace), par MAURICE DENIS-PAPIN et A. KAUFMANN. Paris, Albin Michel, 1950; 1 vol. 25cm, 5.

(à suivre.)